# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

23. BAND

# ZEITSCHRIFT FÜR
# PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

**KARL SCHEEL**

DREIUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 57 Textfiguren

(Ausgegeben März—Mai 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG
UND
JULIUS SPRINGER
BERLIN

1924

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

# Inhalt.


Seite

K. Fajans und G. Joos, Molrefraktionen von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1924) . . . . . 1

Gustav Heckmann, Elastizitätskonstanten und Gittertheorie. (Eingegangen am 9. Februar 1924) . . . . . 47

Stephan Bodócs, Der neue „Hyperbelsatz" der geometrischen Optik. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1924) . . . . . 69

L. Holborn und J. Otto, Über die Isothermen einiger Gase bis 400° und ihre Bedeutung für das Gasthermometer. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1924) . . . . . 77

F. Henning und W. Heuse, Darstellung der Temperaturskale zwischen 0 und — 193° durch das Platinwiderstandsthermometer. (Eingegangen am 23. Februar 1924) . . . . . 95

F. Henning und W. Heuse, Eine neue Bestimmung der normalen Siedepunkte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. Februar 1924) . . . . . 105

Walther Kutzner, Über die Geigersche Zählkammer. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1924) . . . . . 117

W. Hiller und E. Regener, Über die Funkenverzögerung. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Februar 1924) . . . . . 129

Otto Laporte, Die Struktur des Eisenspektrums. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1924) . . . . . 135

R. Emden, Über Strahlungsgleichgewicht. (Eingegangen am 25. Februar 1924) . . . . . 176

W. Bothe, Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen. (Eingegangen am 8. März 1924) . . . . . 214

Hermann Schmidt, Eine Anmerkung zur Strahlungspyrometrie. (Eingegangen am 10. März 1924) . . . . . 225

K. Weissenberg, Ein neues Röntgengoniometer. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut f. Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1924) . . . . . 229

E. Bratke, Über die Waetzmannsche Interferenzmethode zur Untersuchung optischer Systeme. (II. Teil.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1924) . . . . . 239

H. C. Burger und H. B. Dorgelo, Beziehung zwischen inneren Quantenzahlen und Intensitäten von Mehrfachlinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 8. März 1924) . . . . . 258

H. Fricke, Eine Bemerkung zu J. Petzoldts „Postulat der absoluten und relativen Welt". (Eingegangen am 18. März 1924) . . . . . 267

O. Hassel und H. Mark, Über die Struktur des Wismuts. Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie. (Eingegangen am 9. Februar 1924) 269

W. Kossel, Bemerkung zur scheinbaren selektiven Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. (Eingegangen am 27. Februar 1924) . . . . . 278

Seite

Jakob Dorfmann, Magnetonenzahlen und Atombau. (Eingegangen am 28. Februar 1924) . . . . . 286

A. Terenin, Über eine photographische Methode im Ultrarot. (Eingegangen am 6. März 1924) . . . . . 294

A. Kratzer, Die Terme der (C + H)-Banden. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1924) . . . . . 298

Peter Pringsheim, Über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Dämpfen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1924) . . 324

Carl Leiss, Neuer Universal-Funkenapparat. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1924) . . . . . 333

A. Günther-Schulze, Die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung. (Nachtrag.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1924) . . . . . 334

M. Polanyi, E. Schiebold und K. Weissenberg, Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens. (Eingegangen am 15. November 1923) . . 337

K. F. Herzfeld, Versuch einer quantenhaften Deutung der Dispersion. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Februar 1924) . . . . . 341

H. Greinacher, Über die akustische Beobachtung und galvanometrische Registrierung von Elementarstrahlen und Einzelionen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1924) . . . . . 361

H. Greinacher, Über die Beseitigung der Wechselstromparasiten bei Gleichstrom-Verstärkerröhren. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1924) . . . . . 379

M. Born und W. Heisenberg, Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. I. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. März 1924) . . . . . 388

A. Kopff, Über die Absorption im Weltenraum. II. (Eingegangen am 22. März 1924) . . . . . 411

Autoren-Register . . . . . 417

# Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur[1]).

Von **K. Fajans** und **G. Joos** in München.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1924.)

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Alkalihalogenide in Lösung und im festen Zustande. 3. Allgemeines über Deformationserscheinungen. 4. Einzelrefraktionen der Alkali- und Halogenionen. 5. Die Halogenwasserstoffe. 6. Weiteres zur Theorie der Deformation. 7. Einzelwerte der Refraktion der Ionen in Lösung und in freiem Gaszustande und die Deformation in Lösung. 8. Deformation in Halogeniden. 9. Sauerstoffion und Wasserstoffkerne. Wasserstoffverbindungen. 10. Atomionen ohne Edelgasähnlichkeit. 11. Komplexe Ionen. Polare und nichtpolare Bindungsart. 12. Molrefraktion und Absorption. — Zusammenfassung.

1. Einleitung. In einem vor Jahresfrist in den „Naturwissenschaften“ veröffentlichten Aufsatz wurde eine Reihe von chemischen und physikalischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen besprochen, die sich alle unter dem einheitlichen Gesichtspunkt in Zusammenhang bringen lassen, daß beim Entstehen komplizierterer Systeme aus einfacheren Bestandteilen die Elektronenhüllen der letzteren eine Veränderung (Deformation) erfahren. Besonders einfachen Gesetzmäßigkeiten ist dabei der Fall unterworfen, daß freie gasförmige Ionen zu Molekülen oder Kristallgittern zusammentreten. Hier findet man auf anorganischem Gebiet in den meisten Fällen hauptsächlich eine Deformation des Anions durch das Feld der positiven Ladung des Kations, und diese oft von leicht feststellbaren optischen Veränderungen begleitete Deformation läßt das Verhalten der entstehenden Salze auch in bezug auf ihre Gitterabstände, Gitterenergien, Flüchtigkeit, Löslichkeit, Dissoziationsfähigkeit verständlich erscheinen.

Der erwähnte Aufsatz bildete einen gedrängten Auszug aus einem sehr umfangreichen, von uns sowie von H. Beutler und A. Scott verarbeiteten Tatsachenmaterial. Es soll nun in einer Reihe von Arbeiten dieses Material mitgeteilt werden, um den besprochenen allgemeinen Gesichtspunkt näher zu begründen, zu präzisieren und für das Verständnis von Einzeltatsachen nutzbar zu machen

Die bei weitem wichtigste und sicherste Grundlage der gezogenen Schlüsse bildet das optische Verhalten der Stoffe in bezug auf Refraktion

[1]) Dritte Mitteilung über Deformation der Elektronenhüllen. 1. Mitteilung: K. Fajans, Die Naturw. **11**, 165, 1923. 2. Mitteilung: Derselbe u. O. Hassel, ZS. f. Elektrochem. **29**, 495, 1923.

und Absorption (Farbe). Denn abgesehen von dem durch die Schwingungen ganzer Ionen verursachten ultraroten Teil des Spektrums kann man ja allgemein sagen, daß jeder Vorgang, bei dem eine Änderung der optischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe feststellbar ist, von einer Veränderung in den beteiligten Elektronensystemen begleitet sein muß. Indem nun mit der Besprechung des optischen Materials[1]), und zwar zunächst hauptsächlich der Refraktion, begonnen wird, sei vor allem hervorgehoben, daß es sich bei unserer Untersuchung unter anderem um das Problem der chemischen Bindung handelt und speziell um die Frage, welchen Anteil die Elektronen der Bestandteile an dem Zustandekommen der Bindung haben, d. h. wie sich dabei der Bindungszustand dieser Elektronen ändert.

Die Heranziehung der optischen Eigenschaften der Stoffe zur Beantwortung dieser Frage ist durchaus nicht neu. Besonders in der organischen Chemie wird ja mit Vorliebe die Molekularrefraktion zur Erforschung der Konstitutionsfragen, die ja in letzter Linie Fragen der Bindung der Elektronen sind, herangezogen, und zwar hat sich auf diesem Gebiet bekanntlich der Satz bewährt, daß sich die Molekularrefraktion einer Verbindung auf Grund ihrer Zusammensetzung annähernd additiv berechnen läßt, wenn man den sie aufbauenden Elementen bestimmte, allerdings mit der Bindungsart variable „Atomrefraktionen" zuschreibt. Auch auf anorganischem Gebiet liegen Versuche zur Berechnung der Molekularrefraktion der Verbindungen aus Atomrefraktionen der Elemente vor[2]). So ist z. B. die Refraktion für die $D$-Linie pro Grammatom des gasförmigen Wasserstoffs 1,04, die des Chlors 5,82. Die Summe 6,86 stimmt sehr angenähert mit der Molekularrefraktion 6,67 des gasförmigen HCl überein. Es wäre jedoch nicht angängig, aus dieser Übereinstimmung schließen zu wollen, daß im HCl die Atome auch nur in erster Annäherung ihre Elektronenhüllen intakt behalten oder etwa, unter Heranziehung der Clausius-Mossottischen Theorie zu folgern, daß ihr wahres Volumen unverändert bleibt. Denn die Werte 1,04 und 5,82 beziehen sich gar nicht auf die freien Atome H und Cl, sondern auf $^1/_2\,H_2$ und $^1/_2\,Cl_2$, und es ist der Bindungszustand der Elektronen z. B. im

[1]) Das in der vorliegenden Arbeit verwandte Material ist wesentlich vollständiger, als das den entsprechenden Abschnitten 2 und 9 der ersten Mitteilung zugrunde liegende. Die Figg. 3 und 4 sind zuerst in einem Vortrag in dem physikalischen Verein zu Kopenhagen am 9. April 1923 näher besprochen worden, die Figg. 1 und 2 in einem Vortrag bei der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Karlsruhe am 28. Oktober 1923.

[2]) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie (1921), S. 366; St. Loria, Lichtbrechung in Gasen, S. 76, Sammlung Vieweg, 1914.

$H_2$-Molekül ein anderer als im freien H-Atom. Dies ergibt sich schon daraus, daß das Spektrum des $H_2$ auch nach Berücksichtigung der Atomschwingungen und Rotationen von dem des H verschieden ist[1]). Wir müssen deshalb aus der eben erwähnten Additivität eher umgekehrt schließen, daß sich bei der Vereinigung von atomaren H und Cl zu HCl der Bindungszustand ihrer Elektronen weitgehend ändert. Ganz Ähnliches gilt auch für die organischen Bindungen und die aus organischen Verbindungen abgeleiteten sogenannten „Atomrefraktionen“[2]). Indes ist die Kenntnis der optischen Eigenschaften der freien Atome bei den in Frage kommenden mehratomigen Substanzen noch zu wenig bekannt, um bezüglich dieser Änderungen zu einfachen Gesetzmäßigkeiten gelangen zu können[3]).

Es scheint deshalb einfacher zu sein, für die Betrachtung des angedeuteten Problems zunächst die salzartigen Verbindungen heranzuziehen. Hier liegen in verdünnten Lösungen als einfachste Teilchen die entgegengesetzt geladenen Ionen im getrennten Zustande vor und man kann deshalb fragen, ob bei der Vereinigung der Ionen zu undissoziierten Molekülen oder festen Salzen die Elektronenhüllen der Ionen unverändert erhalten bleiben oder mehr oder minder großen Änderungen unterworfen sind. Mit dieser Frage haben zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten Berührungspunkte.

So sind W. Hallwachs[4]) und C. Cheneveau[5]) zu dem Schluß gekommen, daß zwischen der Molrefraktion eines Salzes in Lösung und im festen Zustand fast keine Unterschiede bestehen. Auch A. Heydweiller[6]) hält diesen Schluß für bestätigt, findet aber doch die Refraktion bei den festen Salzen meist kleiner als in Lösung, im Durchschnitt um etwa 3 Proz. M. Le Blanc und P. Rohland[7]) sowie J. Dinkhauser[8]) heben gewisse Regelmäßigkeiten in den meistens

---

[1]) Vgl. K. Glitscher, Ber. d. Bayer. Akad. 1916, S. 125.

[2]) Diesen kommt in erster Linie rechnerische Bedeutung zu. Über die einen tieferen physikalischen Sinn besitzenden „Bindungsrefraktionen“ vgl. W. Swientoslawski, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1945, 1920; A. v. Steiger, Ber. d. D. Chem. Ges. **54**, 1389, 1921; K. v. Auwers, ebenda **56**, 69, 1923.

[3]) Einen ersten Versuch nach dieser Richtung vgl. Abschnitt 7.

[4]) Ann. d. Phys. **47**, 380, 1892; **53**, 1, 1894.

[5]) Ann. chim. phys. **12**, 145, 289, 1907; **21**, 36, 1910; vgl. dagegen C. R. **172**, 1408, 1921.

[6]) Ann. d. Phys. **41**, 520, 1913.

[7]) ZS. f. phys. Chem. **19**, 261, 1896. Insbesondere sei noch der Befund Le Blancs erwähnt, daß bei der Dissoziation von Säuren eine Vermehrung der Molrefraktion stattfindet. Vgl. dazu auch G. Tammann, ebenda, **21**, 543, 1896.

[8]) Wien. Ber. **114** [2a], 1058, 1905.

positiven Differenzen zwischen Lösung und festem Salz hervor, so z. B., daß sie von Chloriden zu Jodiden zunehmen [1]).

Andererseits kann man die theoretische Entwicklung der letzten Jahre, die hauptsächlich mit den Namen von W. Kossel in qualitativer und von M. Born [2]) in quantitativer Hinsicht verknüpft ist, als einen Versuch ansehen, die Bindungsart in Molekülen und Kristallen salzartiger Verbindungen, deren Prototyp die Alkalihalogenide sind, auf eine rein elektrostatische Anziehung starrer Ionen zurückzuführen. Es seien hier auch die Forschungen von A. Hantzsch [3]) erwähnt, der besonders im Fall der Säuren zwei prinzipiell verschiedene Bindungsarten unterscheidet: Die ionogene, polare, bei der im Molekül die Ionen unverändert bestehen bleiben sollen, so daß zwischen dem Anion und dieser Form der undissoziierten Säure in optischer Hinsicht (Absorption) kein wesentlicher Unterschied besteht, und eine nicht polare Bindungsart, bei der die Elektronenhülle der nicht dissoziierten Säure sich „konstitutionell" und optisch von der des Anions unterscheidet. Hantzsch stellt dabei das allgemeine Postulat auf, daß der Dissoziationsvorgang an sich ohne optische Veränderungen stattfindet [4]).

Im Gegensatz zu diesem Postulat wurde in dem eingangs erwähnten Aufsatz des einen von uns aus verschiedenartigsten Tatsachen gefolgert, daß bei jeder Vereinigung von freien gasförmigen Ionen zu Kristallgittern oder Molekülen eine mehr oder minder große Veränderung der Elektronenhüllen eintritt. Daß dies sogar für den extremen Fall der polaren Bindungsart, nämlich für die Alkalihalogenide anzunehmen ist, wurde dort auf indirektem Wege aus der merkwürdigen Abstufung [5]) der Siedepunkte der Alkalihalogenide geschlossen. Hier sei nun der optische Beweis für die Richtigkeit dieses Schlusses gegeben.

Allen weiteren Betrachtungen liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die aus der Lorenz-Lorentzschen Formel [6])

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{g}{d}$$

---

[1]) Wegen zahlreicher weiterer einschlägiger Literaturangaben vgl. P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen; Bredigs Handbuch d. angew. physikal. Chemie (1923). F. Krollpfeiffer, Ann. d. Chem. **430**, 164—176, 1924.

[2]) Vgl. z. B. Aufbau der Materie, 2. Aufl. 1922.

[3]) ZS. f. Elektrochem. **29**, 221, 1923. Kritik von H. v. Halban, ebenda S. 434.

[4]) Dieselbe Ansicht findet sich bei J. A. Wasastjerna, ZS. f. phys. Chem. **101**, 198, 1922; vgl. dazu auch N. Bjerrum, ZS. f. anorg. Chem. **63**, 146, 1909; Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge **21**, 61, 1915.

[5]) H. v. Wartenberg, ZS. f. Elektrochem. **27**, 568, 1921.

[6]) In dieser Formel bedeutet $R$ die Refraktion, $g$ die Masse, $d$ die Dichte, $n$ den Brechungsindex des Systems. Alle weiteren Angaben beziehen sich auf

berechnete Refraktion eines zusammengesetzten Systems, in dem die Elektronenhüllen der Bestandteile unverändert erhalten bleiben, eine streng additive Größe ist. Jede Abweichung von der Additivität wird somit als Deformation der Hülle mindestens eines der Bestandteile gedeutet werden. Eigentlich müßte man zum Zwecke des uns interessierenden Vergleichs die durch die Störung der normalen Elektronenbahnen bedingte Refraktion für unendlich lange Wellen heranziehen. Da aber die Zahl der vorliegenden Messungen für eine Extrapolation auf $\lambda_\infty$ bei vielen Substanzen ungenügend ist, sollen hier fast durchweg die Messungen für die *D*-Linie benutzt werden. Für die allermeisten der herangezogenen Substanzen befindet man sich dabei genügend weit entfernt von dem im Ultraviolett liegenden Absorptionsgebiet, um keine Fälschung der Resultate durch den starken Gang des Brechungsindex in der Nähe des Absorptionsstreifens befürchten zu müssen. Andererseits ist der Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen auf die Refraktion der *D*-Linie verschwindend, wie schon die Tatsache zeigt, daß man die Dispersion im Sichtbaren meist durch eine eingliedrige Formel darstellen kann[1]).

2. Alkalihalogenide in Lösung und im festen Zustande. In der Tabelle 1 findet man bei jedem Salz in der ersten Zeile die Molrefraktion des Salzes in unendlich verdünnter Lösung ($R_{\text{Lös.}}$) nach den Messungen von A. Heydweiller und seiner Schüler. Die Zahlen sind von Heydweiller[2]) in der Weise gewonnen worden, daß aus den bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Brechungsindizes und Dichten diese zunächst durch Extrapolation für unendliche Verdünnung berechnet und daraus die Molrefraktion des Salzes bei unendlicher Verdünnung gewonnen wurde, wobei die in Abzug zu bringende Refraktion des Wassers in der Lösung als identisch mit der des reinen flüssigen Wassers angenommen wurde. Die Werte sind unter Heranziehung von Messungen auch an einer größeren

---

ein Mol der betreffenden Stoffe, d. h. gelten für $g =$ Molgewicht; und zwar wird allgemein der Ausdruck Molrefraktion gebraucht werden, gleichgültig, ob es sich um ein Mol von Molekeln, Atomen, Atomionen oder komplexen Ionen handeln wird.

[1]) Vgl. z. B. K. Spangenberg, ZS. f. Kristallographie **53**, 499, 1923; A. Stiefelhagen, Dissertation Berlin 1905; siehe auch S. 8.

[2]) Die experimentellen Unterlagen sind zum großen Teil enthalten in A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 499, 1913; **48**, 681, 1915; **49**, 653, 1916; Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 722, 1914; ZS. f. anorgan. Chem. **88**, 103, 1914; A. Kümmel, Dissertation Rostock 1914; G. Limann, ZS. f. Phys. **8**, 13, 1921 und in den dort zitierten früheren Arbeiten und Dissertationen.

Tabelle 1.

Molrefraktion der Alkalihalogenide für die $D$-Linie[1]).

| | F | Cl | Br | J | |
|---|---|---|---|---|---|
| Li | 2,38* | 8,58 | 12,25 | 18,82 | $R_{\text{Lös.}}$ |
| | **2,84** | **7,59** | **10,56** | **15,98** | $R_{\text{fest}}$ |
| | 0,04 | 0,99 | 1,69 | 2,84 | $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest}}$ |
| | (0,36) | (1,61) | (2,31) | (3,46) | $R_{\text{Gas}} - R_{\text{fest}}$ |
| Na | 3,00* | 9,20 | 12,87 | 19,44 | $R_{\text{Lös.}}$ |
| | **3,02** | **8,52** | **11,56** | **17,07** | $R_{\text{fest}}$ |
| | — 0,02 | 0,68 | 1,31 | 2,37 | $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest}}$ |
| | (— 0,02) | (0,98) | (1,61) | (2,67) | $R_{\text{Gas}} - R_{\text{fest}}$ |
| K | 5,03 | 11,23 | 14,90 | 21,47 | $R_{\text{Lös.}}$ |
| | **5,16** | **10,85** | **13,98** | **19,75** | $R_{\text{fest}}$ |
| | — 0,13 | 0,38 | 0,92 | 1,72 | $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest}}$ |
| | (— 0,43) | — | — | — | $R_{\text{Gas}} - R_{\text{fest}}$ |
| Rb | 6,38 | 12,58 | 16,25 | 22,82 | $R_{\text{Lös.}}$ |
| | **6,74** | **12,55** | **15,78** | **21,71** | $R_{\text{fest}}$ |
| | — 0,36 | 0,03 | 0,47 | 1,11 | $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest}}$ |
| | (— 0,66) | — | — | — | $R_{\text{Gas}} - R_{\text{fest}}$ |
| Cs | 9,04* | — | — | — | $R_{\text{Lös.}}$ |
| | **9,51** | — | — | — | $R_{\text{fest }(\alpha)}$ |
| | — 0,47 | — | — | — | $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest }(\alpha)}$ |
| | (— 0,77) | — | — | — | $R_{\text{Gas}} - R_{\text{fest }(\alpha)}$ |
| Cs | — | 15,24 | 18,91 | 25,48* | $R_{\text{Lös.}}$ |
| | — | **15,25** | **18,46** | **24,27** | $R_{\text{fest }(\beta)}$ |
| | — | — 0,01 | 0,45 | 1,21 | $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest }(\beta)}$ |

Reihe anderer Salze[2]) durch Ausgleich gewonnen worden unter der sicher richtigen Annahme, daß in unendlich verdünnten Lösungen die Molrefraktion der Salze sich streng additiv aus der der gelösten Ionen zusammensetzt. Wir sind Herrn Prof. Dr. Heydweiller zu großem Dank dafür verpflichtet, daß er uns die in dieser Vollständigkeit von ihm noch nicht publizierten Resultate in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt hat.

[1]) $R_{\text{Lös.}}$ gilt für die unendlich verdünnte Ionenlösung nach Messungen von Heydweiller. Den mit * gekennzeichneten Werten liegen keine direkten Messungen zugrunde, sie sind auf Grund der Additivität (vgl. Tabelle 3) aus anderen Salzen mit gleichen Ionen berechnet. $R_{\text{fest}}$ gilt für die kristallisierten Salze nach einer Zusammenstellung von Spangenberg. $R_{\text{Gas}}$ ist die Summe der Molrefraktionen der freien gasförmigen Ionen auf Grund der Tabelle 4.

[2]) Vgl. Tabelle 3, der ebenfalls die von Heydweiller neu ausgeglichenen Werte zugrunde liegen.

In der zweiten Zeile der Tabelle 1 sind die Werte für die festen Salze ($R_{fest}$) angegeben nach der sorgfältigen Zusammenstellung älterer und eigener Resultate von K. Spangenberg[1]). Daß diese Werte systematische Abweichungen von der Additivität zeigen, hat Spangenberg bereits hervorgehoben. In unserer Tabelle kommen diese Abweichungen zum Vorschein in den von Salz zu Salz verschiedenen, in der dritten Zeile angegebenen Differenzen zwischen den streng additiven Werten für den gelösten und denjenigen für den kristallisierten Zustand. Diese Differenzwerte sind in der Fig. 1 dargestellt.

Wie ersichtlich, sind bis auf die Fluoride die Refraktionswerte der Lösung größer als die der festen Salze, und zwar wächst diese Differenz mit steigendem Atomgewicht des Halogens und mit fallendem Atomgewicht des Alkalimetalls. Die negativen Differenzen bei den Fluoriden ordnen sich in algebraischer Hinsicht dieser Gesetzmäßig-

[1]) l. c. Kürzlich hat W. P. Davey (Phys. Rev. **21**, 143, 1923; **20**, 83, 1922) röntgenometrische Präzisionsmessungen an Alkalihalogeniden veröffentlicht, die deren Gitterabstände auf 1 Prom., die Dichte somit auf 3 Prom. festlegen sollen. Es läge deshalb nahe, einige der von Spangenberg zur Berechnung der Molrefraktion herangezogenen Dichtewerte, die größere Abweichungen von den Daveyschen aufweisen, zu korrigieren. Leider ist die Reinheit der von Davey benutzten Salze nicht verbürgt. Im Falle von LiCl, LiBr, NaCl, NaJ, KCl, KJ, RbJ, CsCl, CsJ stimmen zwar die Dichten von Davey mit den besten bisherigen Dichtebestimmungen von Baxter und Wallace auf 1 bis 2 Prom. überein (auch die von Spangenberg benutzten Werte weichen für diese Salze sowie für LiF um weniger als 3 Prom. von den Daveyschen ab). Bei NaBr ist aber der Dichtewert von Davey um 1,3 Proz. größer als der in Tabelle 1 benutzte von Baxter und Wallace, und paßt weniger gut zu den Regelmäßigkeiten der Gitterabstände (vgl. Fajans und Grimm, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920, Tabelle 7; Spangenberg, l. c., Tabelle 4) als der Baxtersche. Wieso Davey für LiJ den Ionenabstand 3,537 Å.-E. findet, während nach Baxter und Wallace 3,007 und nach den röntgenometrischen Messungen von H. Ott (Phys. ZS. **24** 209, 1923) 3,00, nach E. Posnjak und R. W. Wyckoff (Journ. Wash. Acad. Sc. **12**, 248, 1922) 3,03 folgt, ist nicht einzusehen. Wir haben deshalb auch im Falle von KF, RbF, CsF, wo die Werte von Davey nicht unerhebliche Abweichungen von den hier unsicheren Werten von Spangenberg zeigen, vorerst die letzteren beibehalten. Auf S. 26 ist der Einfluß dieser Unsicherheit auf unsere Resultate diskutiert. — Unsicher in unserer Fig. 1 ist auch die in bezug auf die entsprechenden Cs-Salze merkwürdige (vgl. aber S. 19, Fußnote 1) Lage der Punkte für RbCl, RbBr, RbJ. Bei den zwei ersten Salzen sind nämlich die Dichten nach Davey um 2 Proz. größer als die von Spangenberg benutzten. Für den Brechungsindex von RbJ liegen zwei stark verschiedene Werte (1,6474 und 1,6262) vor. Ob die Wahl des ersten Wertes durch Spangenberg glücklich war, wird noch experimentell geprüft.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen haben die von H. Ott (Ber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1924) zur Aufklärung einiger Diskrepanzen zwischen den Werten von Davey einerseits, von Baxter und Wallace andererseits unternommenen röntgenometrischen Präzisionsbestimmungen an sorgfältig gereinigten Salzen für NaBr den der Tab. 1 und Fig. 1 zugrunde liegenden Wert der letzteren Autoren bestätigt, während für RbCl der Wert von Davey sich als richtig erwies.

keit unter. Die Differenzen zwischen Lösung und Salz überschreiten bei weitem die möglichen Versuchsfehler. Auch die in der Figur klar zum Vorschein kommende Gesetzmäßigkeit ihrer Abstufung bei den verschiedenen Salzen bürgt für ihre Realität. Wir können also sagen, daß auch in diesem Fall der typischsten Vertreter der polaren Bindungsart, der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation [1]), von optischer Veränderung begleitet ist.

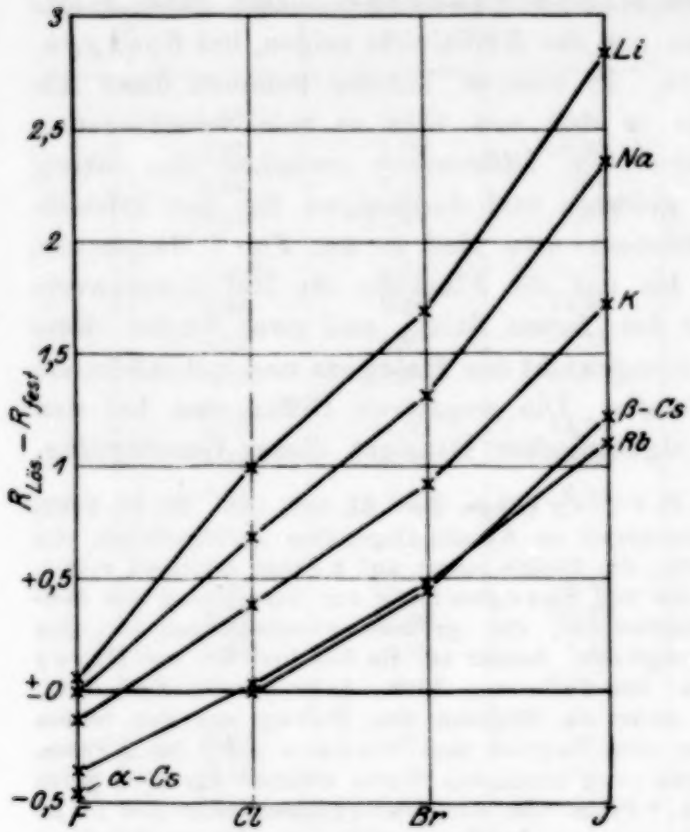



Fig. 1.

Man könnte zunächst daran denken, für den Unterschied $R_{Lös.} - R_{fest}$ die ultraroten Eigenfrequenzen verantwortlich zu machen, die ja hauptsächlich in festem Zustande (als Reststrahlen) angeregt werden. Aber abgesehen davon, daß diese Erklärung in qualitativer Hinsicht nur die positiven, nicht die negativen Differenzen der Tabelle 1 erklären könnte, versagt sie in quantitativer auch bei jenen vollkommen. F. Martens [2]) hat für NaCl und KCl genaue Dispersionsformeln mit zwei ultravioletten [3]) und einer ultraroten Eigenfrequenz aufgestellt. Man kann sich leicht überzeugen, daß das Glied dieser Dispersionsformeln, welches die ultrarote Eigenfrequenz enthält, auf die Dispersion im Sichtbaren einen nur verschwindend kleinen Einfluß [4]) hat und daß es zur Molrefraktion für die $D$-Linie

[1]) Wie an anderer Stelle noch näher begründet werden wird (vgl. auch Mitteilung 1, Abschnitt „Flüchtigkeit"), ist die Deformation in Molekülen dampfförmiger Alkalihalogenide stärker als im festen Zustand. Die Dissoziation von Molekülen in Lösung dürfte somit von noch größeren optischen Veränderungen begleitet sein, als die Auflösung der Kristalle.

[2]) Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901.

[3]) Wie M. Born (Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 679, 1919) mitteilt, hat F. Haber die Meinung ausgesprochen, daß das Cl-Ion in zwei Verbindungen wie NaCl und KCl nicht genau identisch sein könne „weil diese beiden Salze merklich verschiedene Dispersionsfrequenzen im Ultraviolett haben, die höchstwahrscheinlich vom Cl-Ion herrühren".

[4]) Man kann deshalb durch Weglassen dieses Gliedes, d. h. unter alleiniger Berücksichtigung der ultravioletten Eigenfrequenzen aus der Martensschen Formel den den Elektronen zukommenden Anteil der Molrefraktion für $\lambda_\infty$ berechnen. Für KCl ergibt sich auf diesem Wege der Wert 10,55 ($n = 2{,}17502$).

des NaCl und KCl nur etwa 0,1 Prom. der ganzen Molrefraktion beiträgt. Die zu erklärende Differenz $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest}}$ beträgt aber bei KCl 3,5 Proz., bei NaCl 8 Proz. des $R_{\text{fest}}$.

Um nun diese optische Differenz zwischen dem gelösten und dem festen Salz auf die Deformation der Elektronenhüllen der Bestandteile zurückzuführen, gehen wir von den freien gasförmigen Ionen aus. Bei ihrem Zusammentreten zum festen Salz ist eine Deformation der Elektronenhülle des Anions durch das Feld des Kations und umgekehrt zu erwarten. In der unendlich verdünnten wässerigen Lösung, wo die Ionen keine Kräfte mehr aufeinander ausüben können, ist nur mit einer Deformation der Elektronenhülle des Wassers durch die Ionen und umgekehrt mit einer Wirkung des Wassers auf die Elektronen der Ionen zu rechnen. Der Unterschied zwischen Lösung und festem Salz ist also im allgemeinen ein recht komplizierter Effekt.

3. Allgemeines über Deformationserscheinungen. Einer näheren Diskussion der Fig. 1 müssen einige Bemerkungen über die Natur der Deformationserscheinungen vorausgeschickt werden. Wenn man ein Atom oder Ion in ein elektrisches Feld bringt, so erleiden, wie der Starkeffekt zeigt, die Bahnen seiner Elektronen eine Deformation, deren Grad mit der Feldstärke kontinuierlich veränderlich ist. Deshalb ist anzunehmen, daß, wenn eine Elektronenhülle, sei es eines Ions oder neutralen Moleküls ($H_2O$, $NH_3$), in die Nähe eines Ions kommt, auch hier eine Deformation eintritt, die als ein Starkeffekt im inhomogenen Feld angesehen werden kann, und zwar wird dieser Effekt sehr erheblich sein: Ist doch das elektrische Feld der Elementarladung in der Entfernung $10^{-8}$ cm, der Größenordnung der Atomabstände, von der Stärke $15 \cdot 10^8$ Volt/cm. Von vornherein ist zu erwarten, daß diese Deformation um so stärker ist, je stärker das elektrische Feld des deformierenden Ions, d. h. je größer seine Ladung ist und je näher die im Mittelpunkt des Ions gedachte Ladung an die zu deformierende Hülle herantreten kann, d. h. je kleiner das Ion ist. Es muß somit die deformierende Wirkung des $Na^+$ größer sein als die des $K^+$ und die des $Mg^{++}$ größer als die des $Na^+$. Da das elektrische Feld in der unmittelbaren Nähe eines Ions auch von dem Bau seiner eigenen Elektronenhülle abhängt, worauf besonders H. Grimm[1]) in letzter Zeit mit Nachdruck hingewiesen hat, ist auch zu erwarten, daß die deformierende Wirkung von dem Bau des deformierenden Ions abhängt, also z. B. beim $Ag^+$

[1]) ZS. f. phys. Chem. **98**, 361, 1921; **102**, 145, 150, 1922.

(18 Elektronen in der äußersten Schale) anders ist als bei $Na^+$ (8 Außenelektronen).

Andererseits muß aber die Deformation auch von der Natur der zu deformierenden Elektronenhülle abhängen, und zwar von deren „Festigkeit" oder dem Grad der Beeinflußbarkeit durch äußere Faktoren. Wenn man nun nach einem optischen Kriterium für die Festigkeit der Bindung der Elektronen fragt, gelangt man zu verschiedenen Einstellungen, je nachdem man sich auf den Standpunkt der klassischen oder der Quantentheorie stellt. In der strengen Quantentheorie könnte es sich einerseits um die Frage handeln, wieviel Energie man aufwenden muß, um das Elektron von der normalen in die nächsthöhere Quantenbahn zu heben, also wie groß das Resonanzpotential ist. Man könnte aber auch danach fragen, wie groß die Energie der vollkommenen Ablösung des Elektrons, also die Ionisierungsarbeit ist. Doch entspricht keiner der beiden Vorgänge dem, was im deformierenden Felde eines Ions geschieht. Denn hier handelt es sich wohl um einen mehr oder minder kontinuierlich ansteigenden Effekt: Selbst bei einem ganz bestimmten System, z. B. einem Salz, ändert sich ja der Abstand der Ionen und damit die Stärke des deformierenden Feldes infolge der Wärmeschwingungen ständig [1]). Das wahre Maß wäre natürlich die Veränderlichkeit der Grundbahnen der Elektronen im Starkeffekt, doch fehlen bei den in Frage kommenden Gebilden diesbezügliche Kenntnisse vollkommen.

Nun hat Debye [2]) bei seinem Versuch, die van der Waalsschen Kräfte auf die Polarisation der Hüllen der Gasmoleküle durch das elektrische Feld ihrer Nachbarn zu erklären, die Molrefraktion für unendlich lange Wellen als ein Maß der Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen gewählt, und diese Wahl erscheint uns auch für unseren Fall die richtigste zu sein. Allerdings stellen wir uns damit auf den Standpunkt der klassischen Theorie.

Im übrigen sehen wir die Hauptstütze für die Wahl der Molrefraktion für unendlich lange Wellen als Maß der Deformierbarkeit [3]) weniger in diesen unvollkommenen theoretischen Betrachtungen, als in dem widerspruchsfreien System, zu dem diese Wahl führt.

4. Einzelrefraktionen der Alkali- und Halogenionen. Indem wir die Molrefraktion als das Maß der Deformierbarkeit ansehen und die Deformierbarkeit ihrerseits mit der „Festigkeit" der Bindung der Elektronen in Zusammenhang bringen, können wir für einfache

[1]) Vgl. dazu erste Mitteilung, Abschnitt 3 über Farbe.
[2]) Phys. ZS. **21**, 178, 1920.
[3]) Vgl. dazu auch R. Rudy, Revue générale des Sciences **34**, 362, 1923.

analoge Gebilde, in welchen sich die relativen Festigkeitsverhältnisse auf Grund der Atommodelle beurteilen lassen, auch über die relative Molrefraktion etwas aussagen. Dies gilt vor allem für die freien, gasförmigen Alkali- und Halogenionen. Nach der Vorstellung von W. Kossel[1]) und G. N. Lewis[2]) muß man ja ihren Elektronenhüllen die Struktur der benachbarten Edelgase zuschreiben und das gleiche gilt für die höher geladenen Ionen der im periodischen System benachbarten Elemente. Somit ist die Struktur von $O^{--}$, $F^-$, Ne, $Na^+$, $Mg^{++}$, $Al^{+++}$ oder von $Se^{--}$, $Br^-$, Kr, $Rb^+$, $Sr^{++}$ analog. Da aber diese Hüllen mit gleicher Zahl von Elektronen unter dem Einfluß von in der angegebenen Reihenfolge um je eine Einheit steigenden Kernladungen stehen, muß die anziehende Kraft, die die Kerne auf die Hüllen ausüben, vom Halogenion über das Edelgas zum Alkaliion ansteigen und es müßte in derselben Reihenfolge die Festigkeit der Bindung der Elektronen zunehmen, der Radius und die Molrefraktion abnehmen[3]).

Diese Überlegung diente denn auch schon früher als Ausgangspunkt bei dem Versuch[4]), auf Grund der Bornschen Gittertheorie die absoluten Ionenradien aus den Gitterabständen der Alkalihalogenide usw. zu ermitteln. Aber auch für die Molrefraktion wird diese Forderung erfüllt durch Werte der Refraktionen, die J. A. Wasastjerna unlängst[5]) für die Ionen vom Edelgasbau abgeleitet hat. Um von der experimentell gegebenen Summe der Refraktionen von Anion und Kation in Lösung zu Einzelwerten[6]) der Ionenrefraktion zu gelangen, benutzte er dabei die Annahme, daß dem Wasserstoffion der Lösung als einem elektronenlosen Gebilde die Refraktion Null zukommt. Wasastjerna hob auch schon den Parallelismus hervor, den die Abstufung der so erhaltenen Refraktionswerte mit der der Ionenradien von Fajans, Herzfeld und Grimm zeigt.

Trotzdem mußte die Annahme $R_{H^+} = 0$ aus den im Abschnitt 5 und 9 zu ersehenden Gründen als zweifelhaft erscheinen[7]) und war

---

[1]) Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762, 1916.

[3]) Vgl. dazu auch R. Rudy, Revue générale des Sciences **34**, 362, 1923.

[4]) Vgl. K. Fajans und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920. H. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 370, 1921. H. Schwendenwein, ZS. f. Phys. **4**, 73, 1921. Vgl. auch die Zerlegung des Diamagnetismus der Salze durch G. Joos, ZS. f. Phys. **19**, 347, 1923.

[5]) ZS. f. phys. Chem. **101**, 193, 1922. Soc. Scient. Fennica. Commentationes Physico-Mathemat. I, 37, 38, 1923. Vorgelegt am 19. März 1923.

[6]) Vgl. auch die älteren Versuche nach dieser Richtung (Le Blanc, l. c. und Heydweiller, l. c.).

[7]) Wir erhalten für $R_{H^+}$ statt Null den Wert $-0{,}7$. Wasastjerna (l. c. I, 38) tritt dem Einwande, daß die Bildung des $H_3O^+$ in wässeriger Lösung

gerade für die Erfassung der Deformationserscheinungen nicht geeignet.

Doch genügt es, die obige Überlegung etwas näher zu verfolgen, um auch ohne Heranziehung weiterer Hypothesen zu einer sehr angenäherten Bestimmung der Einzelwerte der Ionenrefraktionen zu gelangen. Berücksichtigt man nämlich, daß der Unterschied in der Kernladung ($Z$) um ein Elementarquantum relativ mehr ausmacht beim Übergang vom Halogenion zum Edelgas ($Z - 1 : Z$) als zwischen Edelgas und Alkaliion ($Z : Z + 1$), so ist zu erwarten, daß auch die Molrefraktion weniger vom Alkaliion zum Edelgas als vom Edelgas zum Halogenion ansteigt, wodurch man verallgemeinert zu den Ungleichungen gelangt:

$$\cdots > \frac{R_{\mathrm{Ion}^{--}}}{R_{\mathrm{Ion}^{-}}} > \frac{R_{\mathrm{Ion}^{-}}}{R_{\mathrm{Edelgas}}} > \frac{R_{\mathrm{Edelgas}}}{R_{\mathrm{Ion}^{+}}} > \cdots \qquad (1)$$

Nun ist experimentell gegeben: Die Molrefraktion der Edelgase[1]) und die Summe der Refraktionen der Halogen- und Alkaliionen.

---

(vgl. Abschnitt 9) seine Voraussetzung $R_{H^+} = 0$ zweifelhaft machen könnte, durch den Hinweis entgegen, daß seine auf Grund dieser Voraussetzung für die Ionen vom Edelgasbau abgeleiteten Werte sehr nahe der für Edelgase geltenden Regel von Cuthbertson entsprechen. Doch darf infolge der Ungleichungen (2) diese Regel für die Ionen gar nicht genau gelten (vgl. Abschnitt 7), und ihre so angenäherte Gültigkeit für die von Wasastjerna abgeleiteten Ionenrefraktionswerte rührt daher, daß diese Werte, u. a. infolge der Nichtberücksichtigung der Deformationserscheinungen, zum Teil erhebliche prozentuale Abweichungen von den Werten der Tabelle 4 zeigen, wie folgende Beispiele dartun: $O^{--}$ 4,06 (7,0); $Na^+$ 0,74 (0,50); $Mg^{++}$ 0,44 (0,28); $Ca^{++}$ 1,99 (1,33). Die nicht eingeklammerten Werte stammen von Wasastjerna, die eingeklammerten sind unserer Tabelle 4 entnommen. Bei großen Werten sind jedoch die relativen Abweichungen gering, z. B. $J^-$ 18,47 (19,24), wie denn überhaupt hervorgehoben werden muß, daß Wasastjerna der Lösung des Problems der Ermittlung der Einzelrefraktionen von Ionen sehr nahe gekommen ist.

[1]) Wenn nichts anderes angegeben ist, sind die für die Berechnung der Molrefraktion nötigen Daten für Gase dem Buch von St. Loria, Die Lichtbrechung in Gasen, Sammlung Vieweg, Nr. 4 (1914), für die übrigen Stoffe den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel (weiter zitiert als L. B.), 5. Aufl., 1923, entnommen. Für diejenigen Gase, für welche keine direkten Messungen der Brechungsindizes für die $D$-Linie vorliegen, sind diese mit Hilfe der bei Loria angegebenen Konstanten der Dispersionsformel berechnet worden. Die meisten der für Gase benutzten Werte stammen von C. Cuthbertson und seinen Mitarbeitern (Literatur vgl. bei Loria und im L. B.) und sind von ihnen auf den idealen Gaszustand (bis auf die Edelgase) und die Normalbedingungen umgerechnet. Da bei einem Brechungsindex $n = 1{,}001$ die Abweichung zwischen dem Lorentz-Lorenzschen Ausdruck und $\frac{2}{3}\cdot(n-1)$ nur 0,16 Prom. beträgt und die Indizes der meisten Gase unter 1,001 liegen, genügt es, den Ausdruck $\frac{2}{3}(n-1)\frac{M}{d} = (n-1).14940$ zu benutzen. Bei den Edelgasen ist die Korrektur auf idealen Gaszustand von uns angebracht worden. Bei einem Teil der Berechnungen hat uns Herr stud. chem. M. Kaplan unterstützt, wofür wir ihm bestens danken

Allerdings beziehen sich letztere Werte nicht auf die freien gasförmigen Ionen, für welche obige Überlegungen gelten, sondern auf Lösungen oder den festen Zustand, und es ergaben sich ja für diese zwei Zustände, infolge der Deformationserscheinungen, nicht identische Resultate. Da aber, wie wir gleich begründen werden, der Deformation in Lösungen eine wesentlich kleinere Rolle zukommt als in Kristallen, wollen wir zunächst als erste Annäherung die Werte der Lösungen als für freie gasförmige Ionen geltend benutzen.

Nach Heydweiller gilt für die *D*-Linie in Lösung

$$R_{F^-} + R_{Na^+} = 3{,}00.$$

Ferner ist $R_{Ne} = 1{,}00$ (vgl. Tabelle 4). Fügt man die Bedingung hinzu

$$\frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}},$$

so ergibt sich als untere Grenze für $R_{Na^+}$ der Wert 0,39.

Da $R_{Na^+} < R_{Ne} = 1{,}00$ sein muß und $R_{K^+} - R_{Na^+} = 2{,}03$ ist, muß $R_{K^+} < 3{,}03$ sein. Nun ist die Refraktion des Argons 4,20 und deshalb $\frac{R_A}{R_{K^+}} > \frac{4{,}20}{3{,}03} (= 1{,}39)$. Es muß aber die Differenz um eine Einheit der Kernladung zwischen Edelgas und Alkaliion eine um so kleinere Verschiedenheit der Bindungsfestigkeit bedingen, je größer deren Kernladung ist, so daß

$$\frac{R_X}{R_{Cs^+}} < \frac{R_{Kr}}{R_{Rb^+}} < \frac{R_A}{R_{K^+}} < \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} < \frac{R_{He}}{R_{Li^+}} \qquad (2)$$

sein muß. Der Wert 1,39 ist somit auch für $\frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}}$ die untere Grenze, so daß $\frac{1{,}00}{1{,}39} = 0{,}72$ die obere Grenze für $R_{Na^+}$ bildet. Das Mittel zwischen der unteren (0,39) und der oberen (0,72) Grenze wollen wir zunächst als den richtigen Wert annehmen und erhalten $R_{Na^+} = 0{,}55$. Man bekommt so $R_{F^-} = 3{,}00 - 0{,}55 = 2{,}45$, und daraus und aus den Werten der Tabelle 1 lassen sich die Refraktionswerte für alle Halogen- und Alkaliionen und aus Messungen an anderen Salzen die für alle anderen Ionen ableiten. Die Fig. 2 bringt die so erhaltenen Resultate für die Ionen vom Edelgasbau [1]).

[1]) Die in der Fig. 2 eingetragenen Werte stehen in einfacher Beziehung zu den endgültigen in Tabelle 3 für Lösungsionen angenommenen Zahlen. In Fig. 2 ist $R_{Na^+}$ zu 0,55, in Tabelle 3 zu 0,20 gewählt. Dementsprechend sind auch alle anderen Werte für einwertige Kationen in Fig. 2 um 0,35 größer als in Tabelle 3, die der einwertigen Anionen um 0,35 kleiner, die der zweiwertigen Kationen um 0,70 größer.

Würden die auf diesem Wege erhaltenen Werte genau den für die gasförmigen Ionen zu erwartenden entsprechen, so müßten diese Zahlen auf Grund der Ungleichung (1) für Ionen (Edelgase inbegriffen) desselben Baues eine gebrochene, nach oben konkave Linie ergeben, wie sie auch in der Tat für die Ionen des Xenon- und Kryptonbaues bis zu den zweiwertigen, für die des Argon- und Neonbaues bis zu den einwertigen Kationen einschließlich zu beobachten ist. Die Werte für $Ca^{++}$ und $La^{+++}$ erscheinen aber zu klein[1]) und die Werte für $Mg^{++}$ (−0,87), $Al^{+++}$ (−1,36), $Li^{+}$ (−0,07) und $H^{+}$ (−0,32) sind sogar negativ,

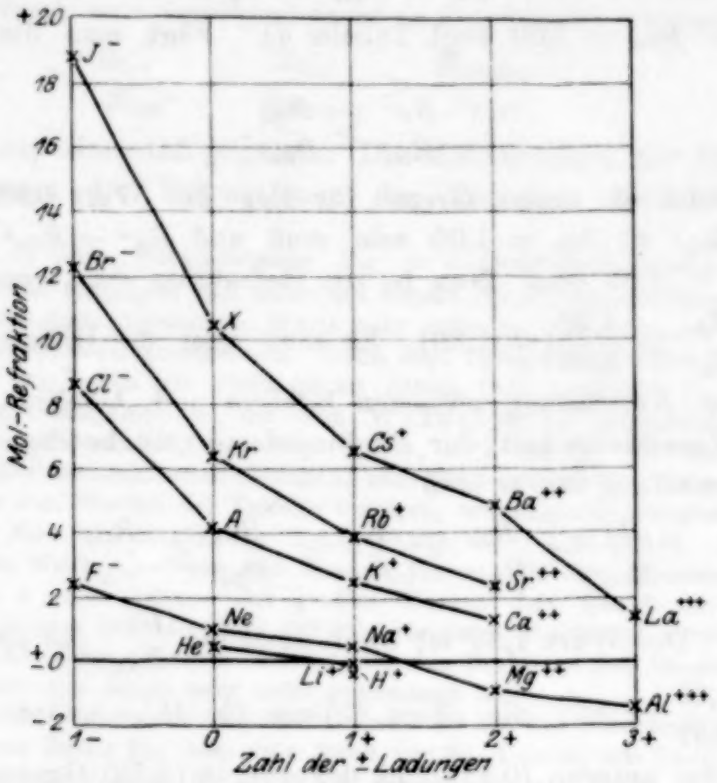



Fig. 2.

also besonders stark vermindert. Nun muß daran erinnert werden, daß die Werte für die Salze in Lösung, die den Ausgangspunkt der obigen Zerlegung bilden, in der Weise gewonnen wurden, daß von der experimentell gemessenen Refraktion der Lösung die normale Refraktion des flüssigen Wassers abgezogen wurde. Man gelangt zu einer Erklärungsmöglichkeit für die oben erwähnten Unstimmigkeiten, wenn man die Annahme macht, daß die Kationen die Elektronenhüllen der sie in der Lösung umgebenden Wassermoleküle im Sinne einer Verkleinerung ihrer Refraktion deformieren. Die zu kleinen

[1]) Auch der Wert für $Sr^{++}$ sollte etwas höher liegen.

Werte für die Kationen resultieren danach daher, daß für die Refraktion des deformierten Wassers zu viel abgezogen wurde, und es ist dann auch klar, daß diese Diskrepanz besonders stark bei kleinen und höher geladenen Kationen auftritt, welche nach Abschnitt 3 eine besonders starke deformierende Wirkung ausüben müssen. Bevor wir aber diese Ansicht weiter bei Lösungen verfolgen, sei in dem einfacheren Falle der Anlagerung eines Wasserstoffkerns an die freien Halogenionen unter Bildung gasförmiger Halogenwasserstoffe eine analoge Verminderung der Molrefraktion als Folge der Deformation besprochen.

5. Die Halogenwasserstoffe. Aus den in Abschnitt 7 erläuterten Gründen ist der in Tabelle 2 für das Fluorion angegebene Wert um 0,05, die für die übrigen Halogenionen angeführten Werte um 0,35 größer als die in der Fig. 2 benutzten Werte, und sie stellen die für freie gasförmige Ionen (Tabelle 4) angenommenen Werte dar. Die Zahlen für die gasförmigen Halogenwasserstoffe HCl, HBr, HJ ergeben sich aus Messungen von C. und M. Cuthbertson[1]).

Tabelle 2. Molrefraktion ($D$-Linie) der Halogenionen und der gasförmigen Halogenwasserstoffe.

| X | F | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| $R_{X^-}$ . . . . | 2,50 | 9,00 | 12,67 | 19,24 |
| $R_{XH}$ . . . | (1,90) | 6,668 | 9,142 | 13,74 |
| $\Delta$ . . . . . | (0,60) | 2,33 | 3,53 | 5,50 |
| $\Delta/R_{X^-}$ . . . | (0,240) | 0,259 | 0,278 | 0,286 |

Wie ersichtlich (vgl. auch Fig. 3 und 4), ist die Molrefraktion der drei Halogenwasserstoffe kleiner als die der entsprechenden freien Halogenionen, und zwar ist die Differenz $\Delta$ nicht konstant, sondern nimmt vom $Cl^-$ zum $J^-$ stark zu. Es tritt hier also nicht nur eine ausgesprochene Abweichung von dem additiven Verhalten der Molrefraktion auf (da die Refraktion des freien H-Kerns gleich Null ist, müßte bei additivem Verhalten $R_{XH} = R_{X^-}$ sein), sondern dem H-Kern kommt in den Halogenwasserstoffen eine negative und variable Refraktion zu[2]). Dem möglichen Einwand, daß dieses Resultat nur vorgetäuscht sei durch Benutzung

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **213**, 11, 1914; vgl. auch Loria, l. c.

[2]) Das Verhalten des den Halogenionen analogen $CN^-$ ist auch in dieser Hinsicht ähnlich. Die Refraktion des $CN^-$ ist nach Tabelle 3 gleich 8,34, die des HCN gleich 6,47 (K. H. Meyer und H. Hopff, Ber. d. D. Chem. Ges. **54**, 1709, 1921), also um 22 Proz. kleiner.

falscher Refraktionswerte[1]) für die Halogenionen, kann leicht begegnet werden. Um die negativen Differenzen $R_{XH} - R_X$ zum Verschwinden zu bringen, müßte man die Werte für die Halogenionen mindestens um die größte Differenz der Tabelle 2, d. h. um 5,5 verkleinern. Dadurch würden zwar auch alle negativen Werte der Fig. 2 in Wegfall kommen, denn die Werte der einwertigen Kationen würden dann um 5,5 Einheiten, die der zweiwertigen sogar um 11 größer werden. Doch würde dann der Wert für das Fluorion in Lösung (2,80 — 5,50) negativ werden, so daß nichts gewonnen wäre. Dazu wäre die Abstufung z. B. bei den Ionen des Argontypus $Cl^-$ 3,50, A 4,20, $K^+$ 7,73, also gerade umgekehrt als die auf Grund der Überlegungen des Abschnitts 4 zu erwartende. Wir müssen also die Resultate der Tabelle 2 für reell halten.

Wie schon F. Haber[2]) auf energetischem Wege gezeigt hat, verhält sich ein Halogenion bei Anlagerung eines H-Kerns nicht wie eine starre Kugel, sondern erleidet dabei eine Deformation, die Haber als „Kernverschiebung" deutete, wobei er aber auch die Möglichkeit einer Veränderung der Elektronenhülle ins Auge gefaßt hat. Die aus der Tabelle 2 und den Figuren 3 und 4 ersichtliche Verminderung der Molrefraktion bei dieser Anlagerung ist nun ein unzweideutiges Zeichen dafür, daß sie in der Tat von einer Veränderung[3]) der Elektronenhülle begleitet wird. Darin, daß die absolute Verminderung der Refraktion des Anions stark und auch die relative deutlich mit der Molrefraktion des Anions abnimmt, kann eine Bestätigung der im Abschnitt 3 gemachten Annahme erblickt werden, daß die Molrefraktion ein geeignetes Maß für die Deformierbarkeit[4]) einer Hülle bildet.

---

[1]) Sie hängen ja von der Richtigkeit der (im Abschnitt 7 etwas korrigierten) im Abschnitt 4 durchgeführten Zerlegung ab.

[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 750, 1919; vgl. auch A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 308, 1920. ZS. f. Elektrochem. **26**, 408, 507, 1920. M. Born und H. Kornfeld, Phys. ZS. **24**, 121, 1923.

[3]) Ob die Veränderung auch in diesem Falle einer ausgesprochenen Molekülbildung nur als ein Starkeffekt anzusehen ist, oder ob bei der endgültigen Anlagerung des H-Kerns an das Halogenion und in anderen analogen Fällen (z. B. bei der Vereinigung von $Cl^{7+}$ mit $4\,O^{--}$ zu $ClO_4$) ein diskontinuierlicher Effekt vorliegt bzw. sogar eine Veränderung der Quantenzahl stattfindet, können wir hier nicht entscheiden. Vom Standpunkte der Beeinflussung der Refraktion läßt sich zwischen der Deformation in diesen Fällen und der bei typisch salzartigen Verbindungen keine scharfe Grenze finden. Die auf Absorption bezüglichen Tatsachen werden diese Frage besser beleuchten. Vgl. 1. Mitt., Abschnitt 9.

[4]) An den obigen Folgerungen würde sich nichts ändern, wenn man statt der Refraktion für die $D$-Linie die sich nur wenig davon unterscheidende, aus theoretischen Gründen aber geeignetere für $\lambda_\infty$ benutzen würde.

6. Weiteres zur Theorie der Deformation. Aus den zwei letzten Abschnitten ergibt sich also, daß Kationen im Sinne einer Verminderung der Molrefraktion, also im Sinne einer Verfestigung auf die an sie angelagerten Elektronenhüllen, sei es des Wassers oder der Halogenionen, einwirken. Danach müßte die weitere Deformierbarkeit abnehmen. Dies ist auch aus folgendem Grund plausibel: Die Deformation durch Kationen muß man sich als ein Herüberziehen der Elektronenbahnen, sei es des Wassers oder der Anionen, in der Richtung zum Kation denken, womit, wie durch Tatsachen belegt werden kann[1]), auch eine Annäherung des ganzen, der Deformation unterliegenden Gebildes verbunden ist. Durch Annäherung wird aber natürlich die Deformation erleichtert und es ist deshalb unwahrscheinlich (Le Chatelier-Braunsches Prinzip), daß gleichzeitig auch noch die Deformierbarkeit (Molrefraktion) steigt[2]).

Man kann sich auch modellmäßig eine Vorstellung darüber machen, warum die Molrefraktion oder Verschieblichkeit der Elektronen unter dem Einfluß eines Kations sinkt. Nehmen wir als Beispiel die Anlagerung eines H-Kerns an ein Halogenion. Im letzteren beschreiben die äußersten Elektronen nach Bohr[3]), wenn man dessen Angaben für die Edelgase auf die Halogenionen überträgt, recht exzentrische Bahnen (im $Cl^-$ $3_1$- und $3_2$-Bahnen, im $Br^-$ $4_1$- und $4_2$-Bahnen, im $J^-$ $5_1$- und $5_2$-Bahnen), befinden sich also auf einem großen Teil ihres Weges in erheblicher Entfernung von dem sie anziehenden positiven Kern. Kommt nun ein H-Kern in unmittelbare Nähe einer solchen Bahn, oder wird er sogar, wie es C. A. Knorr[4]) annimmt, von einer oder zwei solchen Bahnen mit umkreist, so kommt natürlich damit die Bahn unter die anziehende und stabilisierende Wirkung einer neuen positiven Ladung und wird dadurch einer Beeinflussung, sei es durch Licht oder durch weitere angelagerte H-Kerne (vgl. Abschnitt 9), weniger zugänglich. Es sei hier gleich erwähnt, daß, soweit das bis jetzt verarbeitete Material es zu beurteilen gestattet, die Wirkung der Kationen vom Standpunkt der Beeinflussung der Refraktion stets im Sinne der Verfestigung der deformierten Hüllen stattfindet.

---

[1]) Vgl. die Betrachtungen über Gitterabstände in Mitt. 1, Abschnitt 4.

[2]) Anders, wenn es sich um die Deformation der Elektronenhülle eines Kations oder Moleküls durch das negative Feld eines Anions handelt, denn hier werden die Elektronen abgestoßen. Über Andeutungen für eine Steigerung der Molrefraktion der Kationen und des Wassers durch das Fluorion vgl. weiter unten.

[3]) Vgl. z. B. das Bohr-Heft der Naturwissenschaften, Juli 1923.

[4]) ZS. f. anorg. Chem. **129**, 109, 1923.

7. Einzelwerte der Refraktion der Ionen in Lösung und in freiem Gaszustande und die Deformation in Lösung. Nachdem durch diese Betrachtungen die Auffassung, daß die negativen und zu kleinen Werte der Fig. 2 einer Deformation des Wassers durch die Kationen zuzuschreiben sind, an Wahrscheinlichkeit gewinnt, sei versucht, die Deformation in Lösung durch die Verminderung der Molrefraktion des Wassers zahlenmäßig auszudrücken. Die Molrefraktion des gasförmigen $Li^+$-Ions muß kleiner sein als die des He, und zwar, wie die Abstufung des Verhältnisses Edelgas/Alkaliion bei verschiedenen Edelgasschalen (vgl. Tabelle 4) zeigt, etwa 2,5 mal kleiner. Für das freie gasförmige $Li^+$-Ion ergibt sich somit die Refraktion von etwa 0,2. Da nun das $Li^+$-Ion in wässeriger Lösung nach Abschnitt 4 und Fig. 2 den Wert $-0{,}07$ haben soll, wäre danach die Refraktion des Wassers infolge der Deformation durch das $Li^+$ um 0,3 Einheiten vermindert. Nun haben wir bei der Zerlegung der Refraktion des NaF angenommen, daß der für dieses Salz in der Lösung gefundene Wert gleich dem für seine freien Ionen ist, d. h. daß die Deformation des Wassers durch das $Na^+$ und $F^-$ gleich Null ist. Diese Annahme bedarf aber einer Korrektur, wie die folgenden Betrachtungen zeigen.

Vor allem können wir jetzt, wenn wir die Molrefraktion als Maß der Deformierbarkeit ansehen, begründen, daß das Wasser durch Kationen schwächer deformiert wird, als die Ionen $Cl^-$, $Br^-$ und $J^-$. Denn die Molrefraktion des $H_2O$ ist 3,71, die des $Cl^-$-Ions bereits 9,0. Dazu kommt noch, daß das Wasser als Dipol schwächer an ein Kation herangezogen wird, als ein mit Überschußladung versehenes Anion, so daß die Elektronenhülle des ersteren kaum so nahe an das Kation herankommen kann, wie die eines Anions. Weiterhin können wir folgern, daß die Deformation der Anionen durch die Kationen für die Chloride, Bromide, Jodide der Kationen mit Edelgasbau größer sein muß, als die Beeinflussung dieser Kationen durch die Anionen. Denn die kleinste Molrefraktion der betreffenden Anionen (9,0) ist größer als die größte der Kationen ($R_C^+ = 6{,}2$) und andererseits sind die Anionen größer als die analogen Kationen, so daß das elektrostatische Feld der ersteren schwächer als das der letzteren ist.

Auch in zweiter Annäherung können wir deshalb die positiven Differenzen der Tabelle 1 und Fig. 1 zwischen der Refraktion der Salze in Lösung und in festem Zustand ansehen als hauptsächlich bedingt durch die die Molrefraktion erniedrigende Wirkung der Kationen auf die Anionen im festen Salz. Es entspricht dann wiederum vollkommen unseren Voraussetzungen, daß diese Differenz bei allen

Kationen in der Reihenfolge Cl, Br, J, also mit steigender Deformierbarkeit der Anionen zunimmt und in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb[1]) abnimmt, entsprechend der mit steigendem Kationenradius abnehmenden Stärke des deformierenden Feldes.

Wir können somit aus den Differenzwerten der Tabelle 1 schließen, daß die Wirkung des $Na^+$ auf die Anionen zwar kleiner, aber von derselben Größenordnung ist, als die des $Li^+$; also wird $Na^+$ ähnlich wie das $Li^+$ auch die Refraktion des Wassers erniedrigen müssen. Durch Abschätzung findet man die Korrektur, die aus diesem Grund an der Zerlegung des Abschnitts 4 anzubringen ist. Damit die Voraussetzungen, die wir für die gasförmigen Ionen aufgestellt haben, erfüllt bleiben, muß für das gasförmige $Na^+$-Ion der Wert von etwa 0,5 beibehalten werden. Dem $Na^+$ in Lösung wird man eine Erniedrigung der Refraktion des Wassers um etwa 0,3 Einheiten zuschreiben, wobei dem $Li^+$ eine erniedrigende Wirkung von 0,6 zukäme[2]). Da das Kaliumion noch schwächer deformiert, wollen wir seine Wirkung und erst recht die von $Rb^+$ und $Cs^+$ auf das Wasser vernachlässigen, um nicht zu viele nur schätzungsweise anzugebende Zahlen einzuführen. Über die Wirkung der Anionen auf das Wasser können wir aus den Tatsachen nichts Sicheres[3]) ableiten, sollte sie von derselben Größenordnung sein, wie die der Kationen, so könnten wir sie vom $Cl^-$ ab ebenfalls vernachlässigen, weil das $Cl^-$ größer ist als das $K^+$.

Wenn das $Na^+$ im Gaszustand den Wert 0,5 hat und die Refraktion des Wassers um etwa 0,3 erniedrigt, hat seine Refraktion in Lösung den Wert etwa 0,2, dessen Unsicherheit nur wenige Einheiten der ersten Dezimale betragen kann. Wir wählen nun den Wert $R_{Na^+} = 0{,}200$ zum Ausgangspunkt, um die Molrefraktion einer größeren Anzahl von Ionen in unendlich verdünnter wässeriger Lösung auf Grund der Messungen von Heydweiller in Tabelle 3 anzugeben.

Aus diesen Werten seien hier noch für die Ionen vom Edelgastypus einerseits die Molrefraktion für die gasförmigen Ionen, anderer-

---

[1]) Wegen Rb-Salzen vgl. Fußnote zur S. 7. — CsCl, CsBr und CsJ müssen sich nicht der obigen Gesetzmäßigkeit unterordnen, da sie (sowie das RbF) nicht wie die übrigen Alkalihalogenide das Kochsalzgitter, sondern ein raumzentriertes Gitter ($\beta$-Modifikation) aufweisen. Es ist aber durchaus denkbar, daß die Deformation von der gegenseitigen Lage des Kations und Anions abhängt.

[2]) Denn in Lösung hat $Li^+$ einen um 0,62 kleineren Wert als $Na^+$, im freien gasförmigen Zustande (Tabelle 4) einen nur um etwa 0,3 kleineren Wert, also ist die Verminderung der Refraktion des Wassers durch $Li^+$ um 0,3 größer als die zu 0,3 angenommene Wirkung des $Na^+$.

[3]) Vgl. aber das Verhalten des $F^-$, S. 22.

Tabelle 3.
Molrefraktion ($D$-Linie) der Ionen in wässeriger Lösung [1]).

| | | |
|---|---|---|
| $Na^+$ **0,200** | $Mg^{++}$ — 1,57 | $Al^{+++}$ — 2,41 |
| $K^+$ 2,23 | $Ca^{++}$ 0,68 | |
| $Rb^+$ 3,58 | $Sr^{++}$ 1,70 | |
| $Cs^+$ 6,24 | $Ba^{++}$ 4,28 | $La^{+++}$ 1,39 |

| | | |
|---|---|---|
| | $Zn^{++}$ 0,29 | |
| $Ag^+$ 4,79 | $Cd^{++}$ 2,44 | $In^{+++}$ 0,81 |
| | $Hg^{++}$ 5,05 | |

| | | |
|---|---|---|
| $H^+$ — 0,67 | $Li^+$ — 0,42 | $NH_4^+$ 4,13 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Mn^{++}$ 1,37 | $Fe^{++}$ 1,22 | $Co^{++}$ 1,28 | $Ni^{++}$ 0,67 | $Cu^{++}$ 0,39 | $Zn^{++}$ 0,29 |
| $Fe^{+++}$ 2,86 | | | | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $F^-$ 2,80 | $Cl^-$ 9,00 | $Br^-$ 12,67 | $J^-$ 19,24 |
| $OH^-$ 5,10 | $CN^-$ 8,34 | $NO_3^-$ 11.00 | $ClO_4^-$ 13,32 |
| $CO_3^{--}$ 12,27 | $SiO_3^{--}$ 13,37 | $SO_4^{--}$ 14,63 | $CrO_4^{--}$ 26,79 |

Tabelle 4. Molrefraktion ($D$-Linie) der Edelgase und der gasförmigen edelgasähnlichen Ionen [2]).

| Ladung | — 1 | | 0 | | + 1 | | + 2 | | + 3 | | + 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **He** 0,50 | *(2,5)* | **Li** (0,20) | *(2,0)* | **Be** (0,1) | *(1,8)* | **B** (0,05) | *(1,7)* | **C** (0,03) |
| | **F** (2,50) | *(2,50)* | **Ne** 1,00 | *2,00* | **Na** **0,50** | *(1,78)* | **Mg** (0,28) | *(1,6)* | **Al** (0,17) | *(1,5)* | **Si** (0,1) |
| | **Cl** 9,00 | *2,14* | **A** 4,20 | *1,88* | **K** 2,23 | *(1,68)* | **Ca** (1,33) | *(1,5)* | **Sc** (0,9) | *(1,4)* | **Ti** (0,6) |
| | **Br** 12,67 | *1,99* | **Kr** 6,37 | *1,78* | **Rb** 3,58 | *(1,60)* | **Sr** (2,24) | | | | |
| | **J** 19,24 | *1,85* | **X** 10,42 | *1,67* | **Cs** 6,24 | *1,46* | **Ba** 4,28 | *(1,3)* | **La** (3,3) | | |
| Kernladung | $Z-1$ | | $Z$ | | $Z+1$ | | $Z+2$ | | $Z+3$ | | $Z+4$ |
| Verhältnis | | $R_{z-1}$ / $R_z$ | | $R_z$ / $_{z+1}$ | | $R_{z+1}$ / $R_{z+2}$ | | $R_{z+2}$ / $R_{z+3}$ | | $R_{z+3}$ / $R_{z+4}$ | |

[1]) Der Wert für $Na^+ = 0{,}200$ ist der Ausgangspunkt der Zerlegung. Sowohl die Summen der Werte der Ionen eines bestimmten Salzes als auch die Differenz der Werte gleichgeladener Ionen sind mit den von Heydweiller ausgeglichenen Resultaten seiner auf unendliche Verdünnung extrapolierten direkten Messungen identisch. Der Wert für $CN^-$ ergibt sich aus der Angabe von Le Blanc und Rohland, l. c., $Cl^- - CN^- = 0{,}66$.

[2]) Der Wert für $Na^+$ ist Ausgangspunkt der Zerlegung. Die Werte für die Edelgase sind direkt experimentell ermittelt (Cuthbertson). Die nicht eingeklammerten Werte für Alkali- und Halogenionen sowie für $Ba^{++}$ sind denen der Tabelle 3 für die Lösungsionen gleich. Die eingeklammerten Zahlen sind auf Grund der Abstufung der nicht eingeklammerten Werte abgeleitet. Ihre Differenz gegen die Werte der Tabelle 3 findet sich in Tabelle 5.

seits ihre deformierende Wirkung auf das Wasser abgeleitet. In der Tabelle 4 stimmen die Werte für die gasförmigen Halogenionen von $Cl^-$ ab und für die Alkaliionen von $K^+$ ab mit den Werten der Tabelle 3 überein, da wir ja bei diesen Ionen keine deformierende Wirkung auf das Wasser annahmen. Der Wert 0,50 für $Na^+$ ist schon begründet worden.

Zwischen den Spalten, die den Halogenionen, den Edelgasen und den Alkaliionen entsprechen, ist das Verhältnis der Refraktionen der sich um eine Kernladung unterscheidenden Ionen angegeben. Wir sehen hier noch genauer als in der Fig. 2, wie weitgehend die im Abschnitt 4 gemachten Voraussetzungen erfüllt sind. Es findet sich die Ungleichung (1) durchweg bestätigt, auch nimmt entsprechend der Ungleichung (2) sowohl das Verhältnis $R_{Ion^-}/R_{Edelgas}$ als auch $R_{Edelgas}/R_{Ion^+}$ mit steigender Kernladung (in der Tabelle 4 von oben nach unten) ab. Wir können deshalb versuchen, auf Grund derselben Voraussetzungen die Werte für gasförmige zwei- und dreiwertige Ionen abzuleiten.

Für $Ba^{++}$ in Lösung ergibt die Tabelle 3 den Wert 4,28. Das Verhältnis des Wertes für $Cs^+$ (6,24) zu 4,28 ist 1,46. Würde das $Ba^{++}$ das Wasser stark deformieren, so wäre der Wert für das gasförmige $Ba^{++}$ größer als 4,28, das Verhältnis $Cs^+/Ba^{++}$ also kleiner als 1,46. Die Abstufung der Verhältnisse $J^-/Xe$ (1,85), $Xe/Cs^+$ (1,67) läßt aber einen wesentlich kleineren Wert als 1,46 als unwahrscheinlich erscheinen, so daß angenommen wurde, daß $Ba^{++}$ das Wasser nicht wesentlich deformiert und der Wert in Lösung auch für das gasförmige $Ba^{++}$ gilt. Für die übrigen Verhältnisse Alkaliion/Erdalkaliion bleibt dann nicht viel Wahl übrig; so muß $Rb^+/Sr^{++}$ kleiner sein als $Kr/Rb^+$ (1,78) und größer als $Cs^+/Ba^{++}$ (1,46), es wurde 1,60 gewählt. Auf ähnliche Weise ergeben sich die übrigen Werte der Tabelle für die zweiwertigen und höher geladenen Ionen. Sie liegen auch der Fig. 3 zugrunde.

Eine Kontrolle für diese Werte ergibt sich, wenn von ihnen die entsprechenden Werte der Tabelle 3 für die Ionen in Lösung abgezogen werden. Man erhält so die Verminderung der Refraktion des Wassers durch diese Ionen, also ein Maß für deren deformierende Wirkung auf das Wasser[1]).

[1]) Die Zahlen der Tabelle 5 beziehen sich natürlich nicht auf 1 Mol Wasser, sondern geben die gesamte Erniedrigung der Lorenz-Lorentzschen Refraktion an, welche die das Ion in der Lösung umgebenden Wassermoleküle erleiden. Der Hauptanteil wird dabei den Molekülen der ersten Sphäre (z. B. beim $Ca^{++}$ wohl 6) zukommen.

Tabelle 5.

Verminderung der Refraktion des Wassers durch gelöste Ionen.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $F^-$ | −0,30 | | | | | | |
| $H^+$ | 0,67 | $Li^+$ | 0,62 | $Na^+$ | 0,30 | | | | |
| | | | | $Mg^{++}$ | 1,85 | $Ca^{++}$ | 0,65 | $Sr^{++}$ 0,54 | $Ba^{++}$ 0,0 |
| | | | | $Al^{+++}$ | 2,58 | | | | $La^{+++}$ 1,9 |

**Die Werte der Tabelle 5 entsprechen in der Tat in qualitativer Hinsicht vollkommen der Forderung, daß die Deformation mit steigender Ladung und fallendem Radius des Kations steigen muß.**

In quantitativer Hinsicht lassen die Tabellen 4 und 5 noch manches zu wünschen übrig (z. B. erscheint der Unterschied in der deformierenden Wirkung zwischen $Ca^{++}$ und $Sr^{++}$ zu klein, zwischen $Sr^{++}$ und $Ba^{++}$ zu groß), doch lassen sich mehrere Faktoren nennen, die für kleine Unstimmigkeiten ver-

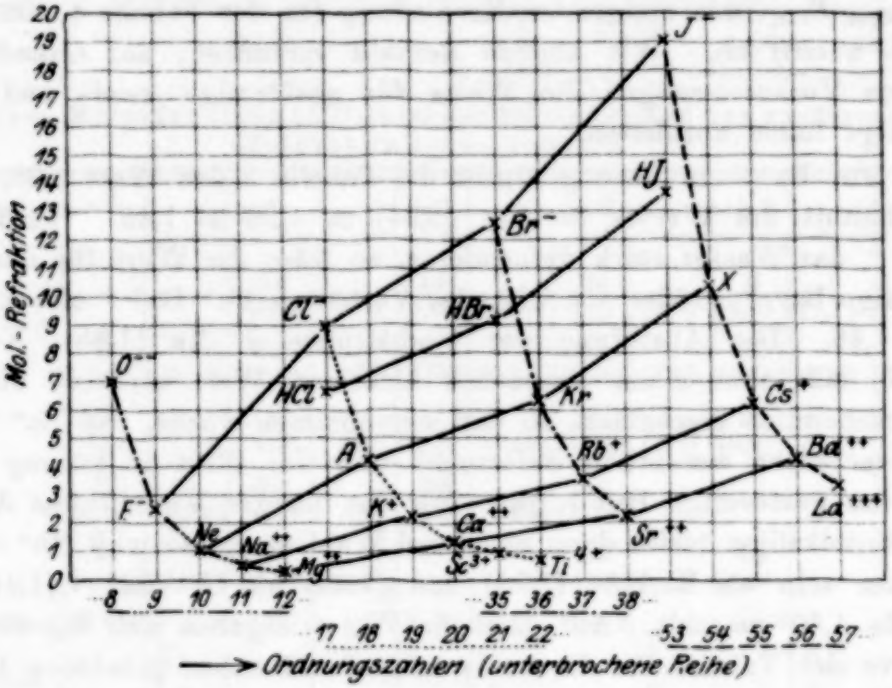



Fig. 3.

antwortlich gemacht werden können. So müßten ja streng genommen alle Betrachtungen für $\lambda_\infty$ durchgeführt werden, weiterhin ist die deformierende Wirkung der großen einwertigen Kationen und Anionen auf Wasser unberücksichtigt geblieben, im übrigen kommt auch den experimentellen, der Tabelle 3 zugrunde liegenden Werten eine gewisse, wenn auch kleine Unsicherheit zu, da sie durch Extrapolation auf den Zustand der unendlich verdünnten Lösung gewonnen wurden. Schließlich darf nicht vergessen werden, daß die Lorenz-Lorentzsche Refraktion auch ohne Deformationserscheinungen nicht bis zu jedem Grad der Genauigkeit streng additiv sein dürfte.

Einer besonderen Erwähnung bedarf der Wert für das Fluorion. Aus der Tabelle 3 ergibt sich für das $F^-$ in wässeriger Lösung 2,80; würde man diesen Wert für das gasförmige $F^-$ gelten lassen, so würde er aus der Regelmäßigkeit der

Abstufungen der Werte der Tabelle 4 stark herausfallen: Denn es ergäbe sich dann für das Verhältnis $F^-/Ne$ 2,80 und diese Zahl erscheint viel zu groß, sowohl in der Reihe der übrigen Verhältnisse Halogenion/Edelgas (1,85; 1,99; 2,14; ... 2,80) als auch neben der Zahl 2,00 für das Verhältnis $Ne/Na^+$ [1]). Da nun das $F^-$ das kleinste Halogenion [2]) ist, erscheint es naheliegend, an eine deformierende Wirkung auf das Wasser zu denken, und zwar an eine kleine Erhöhung der Refraktion, da es sich hier um eine Abstoßung der angelagerten Elektronenhülle handelt. Zu derselben Annahme einer Erhöhung der Refraktion kommen wir im nächsten Abschnitt auch bei der Einwirkung des $F^-$ auf Kationen. Ein Wert von etwa 2,4 bis 2,5 für das freie gasförmige $F^-$ erscheint mit der Tabelle 4 gut verträglich und wir wollen weiter den Wert 2,50 benutzen. Eine Erhöhung der Refraktion des Wassers um $2{,}80 - 2{,}50 = 0{,}30$ ist durchaus verträglich mit den übrigen Resultaten [3]). Auch auf Grund des nächsten Abschnitts und der Tabelle 6 erscheint der Wert 2,50 für das freie $F^-$ als wahrscheinlich [4]).

Wenn also auch die Werte der Tabelle 4 noch mit gewissen kleinen Unsicherheiten behaftet sind, genügt ihre Genauigkeit, um folgende Schlüsse zu ziehen.

Nach der bekannten Regel von Cuthbertson [5]) stehen die Refraktionswerte analoger Elemente der verschiedenen Perioden sehr angenähert im Verhältnis 1:4:6:10, so z. B. die von Ne, A, Kr, X im Verhältnis 0,95:4,00:6,04:9,90. Wasastjerna hat versucht, diese

[1]) Diese Diskrepanz wird etwas abgeschwächt, aber nicht beseitigt, wenn man für $Na^+$ statt 0,50 den eben noch zulässigen Wert 0,45 wählen würde, und dem Refraktionswert des $F^-$ in wässeriger Lösung, der aus Heydweillers Messungen an fünf Salzen (KF, RbF, $NH_4F$, AgF, TlF) folgt, eine Unsicherheit von 0,1 zuschreiben und für ihn 2,70 annehmen würde.

[2]) Die Untersuchung des Verhaltens des $H^-$ (etwa in den Alkalihydriden) wäre natürlich besonders interessant.

[3]) Danach würde das $F^-$ dem absoluten Betrag nach gleich stark die Refraktion des Wassers beeinflussen, wie das viel kleinere $Na^+$. Doch hat schon die Betrachtung der Hydratationswärmen und der Elektrostriktion der Ionen ergeben, daß die hydrophile Wirkung der Anionen stärker ist als die der gleich großen Kationen (vgl. Naturwissenschaften 9, 729, 1921).

[4]) In diesem Zusammenhang ist auch die Betrachtung des Fluorwasserstoffs von Interesse. Die Refraktion des gasförmigen HF ist nicht gemessen worden. Die in der Tabelle 2 das F betreffenden eingeklammerten drei Werte sind nicht experimentell gewonnen worden, sondern auf Grund der Annahme berechnet, daß das von J zu Cl nur wenig fallende Verhältnis $A/R_{X^-}$ für F den Wert 0,24 hat und der Wert 2,50 für $R_{F^-}$ richtig ist. Aus der Refraktion gelöster Flußsäure, die für eine etwa 10 n wässerige Lösung 1,76 beträgt (F. Zecchini, Gaz. Chim. Ital. 35, II, 65, 1905), ergibt sich aber unter Berücksichtigung, daß eine solche Lösung (vgl. Abegg, Handbuch d. organ. Chem. IV, 2, S. 39) weniger als 6 Proz. des F in Form von $F^-$, das übrige dagegen in Form von HF enthält (wir nehmen dabei an, daß die Refraktion des in der Lösung vorhandenen HF. F sich additiv aus der der Komponenten zusammensetzt), und aus dem Verhältnis $A/R_{F^-}$ 0,24 die Refraktion des HF zu etwa 1,75, die des $F^-$ zu etwa 2,30; diese Werte sind etwas kleiner als die in der Tabelle 2 angegebenen, wohl infolge der verschiedenartigen Deformationsvorgänge, die in dieser Dipollösung möglich sind.

[5]) Proc. Roy. Soc. London (A) 81, 440, 1908.

Regel auch auf Ionen vom Edelgasbau auszudehnen und hat sie unter Zugrundelegung der von ihm für die Alkali-, Erdalkali- und Halogenionen sowie für das $O^{--}$ und $S^{--}$ abgeleiteten Refraktionswerte sehr angenähert bestätigt gefunden. Nur bei den Halogenionen fiel es ihm auf, daß die Refraktionswerte mit steigendem Atomgewicht langsamer ansteigen, als es die Regel erwarten ließe. So ist nach Wasastjerna das Verhältnis $F^- : J^- = 2{,}20 : 18{,}47 = 1 : 8{,}4$ statt $1 : 10$.

Diese Abweichung von der Cuthbertsonschen Regel ist auf Grund unserer Voraussetzungen und besonders der Ungleichungen (1) und (2) ohne weiteres verständlich, denn danach darf diese Regel, sofern sie für die Edelgase gilt, für die Ionen vom Edelgasbau gar nicht genau gelten, und zwar weder für Kationen noch für Anionen; die Abweichung muß um so größer sein, je höher geladen die Ionen sind. Natürlich erfüllen unsere Werte der Tabelle 4, da sie den Ungleichungen (1) und (2) genügen, auch diese Forderung, wie aus der folgenden Zusammenstellung folgt, der die Daten der Tabelle 4 zugrunde liegen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $F^-$ | $: Cl^-$ | $: Br^-$ | $: J^-$ | $= 1{,}11 : 4{,}00 : 5{,}63 : 8{,}55$ |
| Ne | : A | : Kr | : X | $= 0{,}95 : 4{,}00 : 6{,}04 : 9{,}90$ |
| $Na^+$ | $: K^+$ | $: Rb^+$ | $: Cs^+$ | $= 0{,}90 : 4{,}00 : 6{,}42 : 11{,}20$ |
| $Mg^{++}$ | $: Ca^{++}$ | $: Sr^{++}$ | $: Ba^{++}$ | $= 0{,}84 : 4{,}00 : 6{,}72 : 12{,}84$ |

Diese, sowie die in der Tabelle 4 und Fig. 3 zum Vorschein kommenden Verhältnisse entsprechen weitgehend denjenigen, wie sie bei der Abstufung der Radien der Ionen vom Edelgasbau gefordert und an den aus den Gitterabständen berechneten Ionenradien gefunden wurden [1]). Die Fig. 3 ist deshalb der von Grimm [2]) für die Ionenradien entworfenen Figur sehr ähnlich [3]). Der auf Grund der Clausius-Mossottischen Theorie angenommene Parallelismus zwischen Refraktion und Atomvolumen oder Atomradius findet sich also in der Tabelle 4 nicht nur, wie seit langem bekannt ist, für die analogen Ionen der verschiedenen Perioden (z. B. Alkaliionen untereinander), sondern beim Vergleich mit den Resultaten von Fajans, Herzfeld und Grimm auch für die Ionen mit gleicher Elektronenzahl und verschiedener Kernladung bestätigt. Vom Standpunkt der modernen Atomtheorie ist der tiefere Grund für diesen Parallelismus darin zu suchen [4]), daß bei ähnlichen Gebilden die Elektronen im allgemeinen einer um so größeren anziehenden Kraft seitens des Kernes unterliegen und deshalb um so schwerer der Wechselwirkung mit äußeren Faktoren (Licht) zugänglich sind, je engere Bahnen sie um den Kern beschreiben.

---

[1]) K. Fajans u. K. F. Herzfeld, l. c.; H. Grimm, l. c.

[2]) ZS. f. phys. Chem. **98**, 390, 1921; vgl. auch Wasastjerna, l. c. I, 38, S. 22.

[3]) Insbesondere sei auf die in der Form der gebrochenen Linie zum Vorschein kommende charakteristische Abstufung der Werte für homologe Glieder verschiedener Perioden (z. B. $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$) hingewiesen, die nach Grimm, l. c., S. 367 auch für viele andere Eigenschaften festzustellen ist.

[4]) K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **19**, 321, 1923.

Ob es aber erlaubt ist, bei Gebilden von verschiedenem Bau der Elektronenhülle (etwa $Rb^+$ und $Ag^+$) aus der Abstufung der Refraktion ohne weiteres auf die der Radien zu schließen, erscheint zunächst unsicher.

Die Cuthbertsonsche Regel stimmt zwar nicht für die Halogenionen, wohl aber angenähert für die Moleküle der Halogene und der Elemente der Sauerstoffgruppe.

So gilt z. B. für die Refraktion der Halogene

$$F_2 : Cl_2 : Br_2 : J_2 = 2{,}91 : 11{,}64 : 17{,}44 : 32{,}04 = 1{,}00 : 3{,}99 : 5{,}99 : 11{,}0.$$

Das spricht für die Richtigkeit der Auffassung[1]), daß in diesen Molekeln die Atome einen den neutralen Edelgasen bis zu einem gewissen Grade ähnlichen Zustand annehmen. Doch sind die Werte pro halbes Halogenmolekül kleiner als für die entsprechenden Ionen, und zwar ist das Verhältnis $X^- / {}^1/_2 X_2$ um so größer, je stabiler das Molekül ist. Dieses Verhältnis beträgt für F, Cl, Br, J: 1,72, 1,56, 1,45, 1,20. Selbst für J ist das Verhältnis (1,20) größer als das Verhältnis 8:7 der Zahl der äußeren Elektronen im $J^-$ und ${}^1/_2 J_2$, so daß die Elektronen in den Halogenmolekeln[2]), vom Standpunkte der Refraktion[3]), als fester gebunden anzusehen sind, als in den Ionen.

Von besonderem Interesse ist natürlich die Frage, wie sich die Refraktion bei der Vereinigung der freien Atome zu Molekülen verändert; sie wird sich wohl für Jod experimentell beantworten lassen. Man wird aber nach dem Obigen jetzt schon als sehr wahrscheinlich ansehen müssen, daß die Bildung so stabiler Moleküle wie etwa $F_2$ oder $Cl_2$ von einer Verminderung der Refraktion begleitet wird. Denn es ist kaum anzunehmen, daß die Refraktion des $Cl^-$-Ions 1,56 mal größer ist als die des Cl-Atoms, denn die große Elektronenaffinität des Cl soll ja auf einer besonderen Stabilität der Elektronenkonfiguration im $Cl^-$ beruhen.

8. Deformation in Halogeniden. Zieht man die Refraktionswerte der festen Alkalihalogenide (Tabelle 1) von der Summe der Werte für die entsprechenden gasförmigen Ionen (Tabelle 4) ab, so ergibt sich ein optisches Maß für die Deformation bei der Bildung der Kristalle aus den freien Ionen. Diese Differenzwerte unterscheiden sich nur im Falle der Li- und Na-Salze und der Fluoride von den Differenzen zwischen

[1]) Vgl. W. Kossel, Ber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1917, S. 127, wo die Edelgasähnlichkeit der Halogenmolekeln etwas anders durch Refraktionsdaten schon gestützt wurde. Vgl. auch I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 868, 1919.

[2]) Entsprechend der großen Stabilität der Sauerstoffmolekel ist das Verhältnis der Refraktion von ${}^1/_2 O_2$ zu $O^{--}$ nur ${}^1/_2 . 4{,}05 : 7 = 0{,}29$, während das Verhältnis der Zahl der äußeren Elektronen $6 : 8 = 0{,}75$ ist. Bei Stickstoff ist die Diskrepanz noch wesentlich größer.

[3]) Das Absorptionsmaximum des $Cl_2$ liegt indessen im langwelligeren Gebiet als das des $Cl^-$. Vgl. P. Brannigan u. A. Macbeth, Journ. Chem. Soc. **109**, 1277, 1916. Vom Standpunkt der Absorption ist also die Elektronenhülle des $Cl_2$ „lockerer" als die des $Cl^-$ (vgl. dazu Abschnitt 12).

Lösung und festem Salz, da ja für die übrigen Ionen die Refraktionen in Lösung als identisch mit denen für freie Ionen angenommen wurden. Die Differenzwerte $R_{Gas} - R_{fest}$ sind deshalb nur für die Li-, Na- und F-Salze in Tabelle 1 besonders, und zwar eingeklammert angegeben worden. Sie zeigen in qualitativer Hinsicht dieselbe, bereits im Abschnitt 7 diskutierte und gedeutete Abstufung, wie die Differenzwerte $R_{Lös.} - R_{fest}$. Es bleibt deshalb nur übrig, eine Erklärung für die negativen Differenzen [1]) $R_{Lös.} - R_{fest}$ und $R_{Gas} - R_{fest}$ bei den Fluoriden des K, Rb und Cs in Tabelle 1 zu geben.

Die naheliegendste Erklärung für die negativen Differenzen $R_{Lös.} - R_{fest}$ läge in der Annahme, daß die betreffenden Kationen auf das Wasser in Lösung stärker einwirken, als auf das ja nur schwach deformierbare ($R = 2{,}5$) Fluorion im festen Salz. Doch abgesehen davon, daß dadurch die noch stärker negativen Werte von $R_{Gas} - R_{fest}$ nicht erklärt werden, wäre nicht zu verstehen, weshalb diese negativen Differenzen $R_{Lös.} - R_{fest}$ bei den am schwächsten deformierenden Kationen am größten sind. Weiterhin würde diese Deutung zu der Folgerung führen, daß die Refraktion des Wassers durch das am schwächsten deformierende $Cs^+$ um mindestens 0,47 verkleinert wird, für andere Kationen wären dann noch bedeutend größere Beträge zu erwarten, die alle unsere obigen Übereinstimmungen umwerfen würden.

Es ist deshalb viel wahrscheinlicher, daß in diesen negativen Differenzwerten eine Einwirkung der Anionen auf die Elektronenhüllen der Kationen in den festen Salzen zum Vorschein kommt. Da es sich dabei, im Gegensatz zu der Wirkung der Kationen, um eine Abstoßung der Elektronen handelt, ist es durchaus denkbar, daß bei dieser Wirkung eine Lockerung der deformierten Hülle, d. h. eine Erhöhung der Refraktion resultiert. Ist nun bei einem festen Salz die Erhöhung der Refraktion infolge der Einwirkung des Anions auf das Kation größer als die Erniedrigung infolge der umgekehrten Wirkung, so ist für das feste Salz ein höherer Wert der Refraktion zu erwarten, als für die freien Ionen (bzw. die gelösten Ionen). Bei den Fluoriden des K, Rb, Cs sind in der Tat die besten Bedingungen für das Auftreten einer solchen negativen Differenz gegeben, denn einerseits wird das Fluorion als das kleinste Halogenion am stärksten die Kationen deformieren und infolge seiner geringsten Molrefraktion

[1]) Es sei hier erwähnt, daß, wenn man die von Davey, l. c., für KF, RbF und CsF angegebenen Dichten benutzen würde, sich statt der Werte der Tabelle 1 für $R_{fest}$ die Zahlen 5,30, 7,19, 9,31, somit für $(R_{Lös.} - R_{fest})$ — 0,27, — 0,81, — 0,27, für $(R_{Gas} - R_{fest})$ — 0,57, — 1,11, — 0,57 ergeben würden. Diese Abstufung ist nicht sehr wahrscheinlich. Doch ist es, infolge der Unsicherheit, die diesen Dichtewerten noch anhaftet, verfrüht, quantitative Schlüsse zu ziehen, und wir begnügen uns mit der Feststellung, daß auch die Daveyschen Werte für die Fluoride des K, Rb und Cs negative Differenzen in der Tabelle 1 ergeben würden.

am schwächsten von ihnen deformiert, andererseits wirken die erwähnten größten Alkaliionen wiederum am schwächsten deformierend, werden aber infolge ihrer unter den Kationen größten Molrefraktion am stärksten deformiert. Ist diese Auffassung richtig, so sind auch die anderen Werte der Tabelle 1, soweit sie als $R_{Gas} - R_{fest}$ angesehen werden können, die Resultante zweier entgegengesetzter Wirkungen. Eine nähere Prüfung dieser Auffassung wird wohl die Untersuchung der Refraktion der Oxyde [1]) der Alkali- und Erdalkalimetalle ergeben, in welchen das doppelt geladene $O^{--}$ eine besonders starke Wirkung auf die Kationen ausüben muß [2]).

Es seien noch in der Tabelle 6 die Refraktionswerte für einige

Tabelle 6. Molrefraktion ($D$-Linie) einiger Halogenide.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Stoff | Molrefraktion | „Zentrales Kation" und seine Molrefraktion | | Molrefraktion pro 1 X | Molrefraktion des freien X |
| $MgF_2$ | 4,84 [3]) | $Mg^{++}$ | 0,28 | 2,28 | F |
| $CaF_2$ | 6,39 [3]) | $Ca^{++}$ | 1,33 | 2,53 | $R_{Lös.}$ 2,80 |
| $SF_6$ | 11,69 [4]) | $S^{6+}$ | 0,05 | 1,94 | $R_{Gas}$ 2,50 |
| $SeF_6$ | 13,36 [4]) | $Se^{6+}$ | ? | $< 2{,}23$ [7]) | |
| $TeF_6$ | 14,80 [4]) | $Te^{6+}$ | ? | $< 2{,}47$ [7]) | |
| $BCl_3$ | 20,97 [5]) | $B^{3+}$ | 0,05 | 6,97 | Cl |
| $CCl_4$ | 26,49 [6]) | $C^{4+}$ | 0,03 | 6,61 | 9,00 |
| $SiCl_4$ | 28,15 [6]) | $Si^{4+}$ | 0,1 | 7,01 | |
| $TiCl_4$ | 37,29 [6]) | $Ti^{4+}$ | 0,6 | 9,17 | |
| $SnCl_4$ | 34,52 [6]) | $Sn^{4+}$ | ? | $< 8{,}6$ [7]) | |
| $BBr_3$ | 29,95 [5]) | $B^{3+}$ | 0,05 | 9,97 | Br |
| $SiBr_4$ | 40,85 [5]) | $Si^{4+}$ | 0,1 | 10,2 | 12,67 |

[1]) Es ist schon in der zweiten Mitteilung, S. 495, Fußnote 3, darauf hingewiesen worden, daß die von $Na_2O$ bis $Cs_2O$ sich vertiefende Farbe der Alkalioxyde als ein Anzeichen der Deformation von Kationen durch ein Anion anzusprechen sei. In diesem Sinne dürfte auch die gelbe Farbe des AgF zu deuten sein, falls sie dem ganz reinen Salz eigentümlich ist. Denn das AgCl ist farblos und $F^-$ kann nicht stärker deformiert sein als $Cl^-$. Die Refraktion des freien $Ag^+$-Ions ist aber mindestens 4,8, seine merkliche Deformation durch das kleine $F^-$ also nicht unwahrscheinlich.

[2]) Noch interessanter wäre die Untersuchung der Alkalihydride.

[3]) Vgl. Wasastjerna, l. c. I, 37.

[4]) Nach den Messungen der Brechungsindizes dieser Gase von C. Cuthbertson u. E. B. Prideaux, Journ. Chem. Soc. 89, 330, 1906.

[5]) Nach den Angaben für $n$ und $d$ in den L.-B.-Tabellen, S. 966, wobei die Werte von $n_D$ durch Interpolation aus Messungen bei anderen Wellenlängen gewonnen wurden.

[6]) Nach den Werten für $n_D$ und $d$ in A. Stiefelhagen, Dissertation Berlin 1905.

[7]) Obere Grenze, da die unbekannte (vgl. Abschnitt 10) und nicht in Abzug gebrachte Refraktion von $Se^{6+}$, $Te^{6+}$, $Sn^{6+}$ deutlich größer als Null sein dürfte.

Halogenide mehrwertiger Elemente betrachtet. Mit Ausnahme der Fluoride, von welchen die ersten zwei fest, die übrigen drei gasförmig sind, beziehen sich die Messungen bei allen anderen Stoffen der Tabelle auf reine Flüssigkeiten. Man kann sich jeden dieser Stoffe hervorgegangen denken aus dem in Spalte 3 angegebenen Kation und dem entsprechenden Halogenion. Da die in Betracht kommenden Kationen eine nur sehr kleine Refraktion aufweisen (Spalte 4), kann man sie auch in Gegenwart der Anionen als unverändert ansehen. Nach Abzug dieser kleinen Werte von den Werten der zweiten Spalte und nach Division durch die entsprechende Zahl der Halogenionen erhält man somit die Molrefraktion pro ein Halogenion. Der Vergleich der so erhaltenen in Spalte 5 angegebenen Zahl mit dem der Tabelle 3 oder 4 entnommenen Wert der Refraktion des freien Halogenions (Spalte 6) erlaubt den Grad der Deformation der Halogenionen in diesen Verbindungen zu beurteilen. Man sieht, daß bis auf das $TiCl_4$ [1]) die Werte für die Halogenionen in den Verbindungen gleich (im $CaF_2$) oder kleiner sind als in freiem Zustande. Sehr lehrreich ist der Vergleich der Refraktionswerte pro 1 Cl in Verbindungen mit verschiedenen Kationen in Tabelle 7, aus der sich

Tabelle 7.

Molrefraktion ($D$-Linie) des Chlors in einigen Halogeniden [2]).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 7,4 | $Be^{++} - B^{3+}$ | 6,97 | $C^{4+}$ | 6,61 |
| $Na^+$ | 8,0 | | | $Si^{4+}$ | 7,01 |
| $K^+$ | 8,6 | | | $Ti^{4+}$ | (9,17) |

ergibt, daß mit steigender Ladung und fallendem Radius des Kations seine deformierende Wirkung wächst. Das steht in bestem Einklang mit den allgemeinen in Abschnitt 3 diskutierten Voraussetzungen.

[1]) Die Ausnahmestellung des $TiCl_4$ ist nur scheinbar, und zwar dadurch bedingt, daß der Vergleich für die $D$-Linie durchgeführt wurde. Für $\lambda_\infty$ ist der Wert 8,6 pro 1 Cl im $TiCl_4$ (berechnet mit Hilfe der von Stiefelhagen angegebenen Dispersionsformel) kleiner als der Wert 8,7 für freies Cl (folgt aus der Tabelle von Heydweiller, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 724, 1914, wenn man in ihr für $R_\infty$ des Na-Ions den Wert 0,20 einsetzt). Die Dispersion des $TiCl_4$ ist besonders stark. Auffallend bleibt allerdings immer noch, daß das Cl im $TiCl_4$ einen größeren Wert zeigt, als in KCl, in welchem es für $\lambda_\infty$ den Wert $10{,}55 - 2{,}23 = 8{,}32$ (vgl. Fußnote 4, S. 8) hat. Das dürfte mit den nach Bohr in dem mit Scandium beginnenden Teil des periodischen Systems stattfindenden Umformungen der Elektronenschalen zusammenhängen. Auch im $TiO_2$ (vgl. Tabelle 12) erscheint das $O^{--}$ nur wenig durch das $Ti^{4+}$ verfestigt. Dasselbe gilt für $CrO_4^{--}$.

[2]) Die Werte für das Cl in den Alkalichloriden sind nach Abzug der Refraktionen der entsprechenden Kationen (Tabelle 4) von den Werten der Tabelle 1 für die Salze erhalten, die übrigen Werte stammen aus Tabelle 6.

Der Vergleich (Tabelle 6) von $BCl_3$ mit $BBr_3$ und von $SiCl_4$ mit $SiBr_4$ zeigt wiederum, daß die Verminderung der Refraktion des Halogenions bei der Bildung dieser Verbindungen im Falle des Br (im Mittel 2,6) größer als beim Cl (2,0) ist.

Auch bei dem am schwersten deformierbaren F sind alle Werte der Tabelle 6 in den Verbindungen kleiner als der für das Fluorion in Lösung (Tabelle 3) geltende Wert 2,80. Nun ist es ja nach dem vorigen Abschnitt wahrscheinlich, daß das Fluorion in wässeriger Lösung einen größeren Wert aufweist, als in freiem Zustande, für welchen wir schätzungsweise 2,50 angenommen haben. Es ist deshalb wertvoll, daß die größte Zahl der Tabelle 6 für F in $CaF_2$ den fast identischen Wert 2,53 ergibt. Doch kommt auch dem auf diesem Wege abgeleiteten Wert keine sehr große Genauigkeit zu, da er aus dem experimentellen Wert des $CaF_2$ nach Abzug des ja auch nicht ganz sicheren Wertes 1,33 (in Tabelle 4 eingeklammert) für $Ca^{++}$ gewonnen wurde und dabei eine eventuelle, wenn auch sicher kleine Deformation des F durch $Ca^{++}$ unberücksichtigt geblieben ist. Die übrigen Werte der Spalte 5 für F lassen sich auch verstehen; so ist z. B. nicht verwunderlich, daß das kleinste hoch geladene Kation $S^{6+}$ der Tabelle am stärksten die Refraktion des $F^-$ senkt (bis auf 1,94).

Es muß hier mit Nachdruck hervorgehoben werden, daß die Angabe des „Zentralen Kations“ in Spalte 3 im allgemeinen nur bedeuten soll, daß man sich die betreffenden Verbindungen aus diesen Kationen und den entsprechenden Halogenionen entstanden denken kann und nicht etwa, daß diese Ionen in den in Spalte 1 angeführten Molekülen auch tatsächlich unverändert fortbestehen. Im Gegenteil zeigt ja der Vergleich der Spalten 5 und 6, wie weitgehend z. B. im $SiCl_4$ das $Cl^-$ verändert ist. So wird sich auch in einer weiteren Arbeit über Absorption (Farbe) zeigen, daß das $SiCl_4$ näher dem nichtpolaren als dem polaren Bindungstypus steht.

9. Sauerstoffion und Wasserstoffkerne. Wasserstoffverbindungen. Das freie gasförmige Sauerstoffion hat die Struktur des Neons; da seine Kernladung kleiner als die des $F^-$ ist, muß seine Molrefraktion größer als die des $F^-$ sein. Da für das gasförmige $F^-$ ein Wert von etwa 2,5 am wahrscheinlichsten ist, wird man auf Grund der Abstufungen der Tabelle 4 das Verhältnis $O^{--}/F^-$ etwa gleich 2,8 annehmen, wobei sich $R_{O^{--}} \backsim 7$ ergibt.

Einen anderen Weg zur Ermittlung von $R_{O^{--}}$ bietet die Heranziehung der Oxyde. In der kleinen Tabelle 8 sind von den Refraktionen von BeO, MgO, CaO die entsprechenden der Tabelle 4 entnommenen Werte für $Be^{++}$, $Mg^{++}$, $Ca^{++}$ in Abzug gebracht. Die auf diese

Tabelle 8. Molrefraktion ($D$-Linie) von Oxyden.

| Stoff | Molrefraktion | Molrefraktion des Kations | Molrefraktion des $O^{--}$ |
|---|---|---|---|
| BeO | 3,28 [1]) | 0,1 | 3,2 |
| MgO | 4,50 [2]) | 0,3 | 4,2 |
| CaO | 7,4 [3]) | 1,3 | 6,1 |
| $Al_2O_3$ | 10,57 [4]) | $2 \times 0{,}17$ | 3,4 |

Weise sich in der vierten Spalte ergebenden Werte für $R_{O^{--}}$ steigen von BeO zu CaO [5]) an. Das ist aber nicht weiter verwunderlich, denn da das $Mg^{++}$ und sogar das $Ca^{++}$ eine beträchtliche deformierende Wirkung auf Wasser ausüben (vgl. Tab. 5), ist zu erwarten, daß sie und erst recht das kleinere $Be^{++}$ auf das doppelt geladene, also näher an sie herankommende $O^{--}$, das erheblich deformierbarer als $H_2O$ ist, ebenfalls im Sinne einer Verminderung der Refraktion einwirken. Der Wert 6,1 bildet also jedenfalls die untere Grenze für $R_{O^{--}}$, wahrscheinlicher ist aber ein Wert von etwa 7, wobei die Erniedrigung dieses Wertes durch $Ca^{++}$, $Mg^{++}$, $Be^{++}$ etwa 1, 2,8, 3,8 wäre. Da $Al^{+++}$ stärker deformieren muß als $Mg^{++}$, paßt der kleine Wert 3,4 für $O^{--}$ im $Al_2O_3$ gut zu den übrigen Zahlen der Tabelle 8.

Da sich somit der Wert $R_{O^{--}} \backsim 7$ auf zwei ganz unabhängigen Wegen [6]) ergibt, wollen wir ihn weiter als angenähert richtig annehmen. Von ganz besonderem Interesse sind nun die Verhältnisse, wenn an das $O^{--}$ H-Kerne angelagert werden. Für das Hydroxylion in Lösung folgt aus der Tabelle 3 der Wert 5,10, den wir auch für das gasförmige $OH^-$ vorerst gelten lassen wollen, nachdem wir die Deformation des Wassers auch bei anderen Anionen außer acht gelassen haben [7]). Für dampfförmiges Wasser erhält man den Wert 3,76. Die

[1]) $n = 1/3\ (2 \times 1{,}719 + 1{,}733) = 1{,}723$ (L. B., S. 927); $d = 3{,}015$ (L. B., S. 295).

[2]) $n = 1{,}7364$; $d = 3{,}601$ (Wasastjerna, l. c.).

[3]) $n = 1{,}83$; $d = 3{,}32$ (E. S. Larsen, Microscopic Determination in nonopac Minerals, S. 178; U. S. Geological Survey, Bulletin S. 679, 1921).

[4]) Für Korund $n = 1/3\ (2 \times 1{,}7690 + 1{,}7598) = 1{,}7659$; $d = 4{,}00$ (L. B., S. 293, 929).

[5]) Von Wasastjerna, l. c. wird für $R_{O^{--}}$ aus der Refraktion des MgO der Wert 4,06 abgeleitet und als richtig für das freie O-Ion angenommen. Auch dem $Al_2O_3$ und einigen komplexen Ionen und Molekülen ($NO_3^-$, $SO_3$) (vgl. unsere Tabelle 12) schreibt Wasastjerna polaren Bau zu. Er hält es aber für wahrscheinlich, daß die Wechselwirkung zwischen dem zentralen Ion und den Elektronensystemen der umgebenden O-Ionen im allgemeinen nicht vernachlässigt werden darf.

[6]) Ein dritter Weg (vgl. weiter unten) führt zu einem praktisch gleichen Resultat.

[7]) Vgl. aber S. 22 und 32, Fußnote 1.

Anlagerung eines H-Kernes sowohl an $O^{--}$ als auch an $OH^-$ bedingt also, ähnlich wie bei den Halogenionen, eine Erniedrigung der Molrefraktion. (Vgl. Tabelle 9 und Fig. 4.)

Es ist nun außerordentlich wahrscheinlich, daß man noch einen dritten H-Kern an ein Sauerstoffion anlagern kann unter Bildung von $H_3O^+$, und daß dieses komplexe Kation den wahren Zustand des Wasserstoffions in wässeriger Lösung vorstellt.

Diese Ansicht ist aus chemischen Gründen bereits früher von H. Goldschmidt[1]) und neuerdings von A. Hantzsch[2]) vertreten worden. Allerdings neigte man seit der Begründung des Rutherford-Bohrschen Atommodells andererseits zu der Annahme, daß das H-Ion auch in wässeriger Lösung als freier punktförmiger Kern existiert, und versuchte[3]) damit die abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit des $H^+$-Ions in wässeriger Lösung in Zusammenhang zu bringen. Aber abgesehen davon, daß dieser Erklärungsversuch für die ebenfalls sehr schnell wandernden $OH^-$-Ionen versagt, lassen sich rein physikalische Gründe, die schon früher kurz erwähnt wurden[4]), anführen, die die Existenz des freien H-Kernes in wässeriger Lösung in merklicher Konzentration ausschließen, und die beweisen, daß der Hydratationszustand des H-Ions von ganz anderer Art ist, als der der Ionen von endlicher Ausdehnung. Für die damals schon vertretene Auffassung, daß dieser Zustand eben durch die Bildung des $H_3O^+$ bedingt ist, können wir jetzt aus dem optischen Verhalten des H-Ions in Lösung eine weitere Stütze herleiten.

Der in der Tabelle 3 für die Refraktion des H-Ions in wässeriger Lösung angegebene negative Wert (— 0,67) ergibt sich aus der Refraktion einer Säurelösung, wenn man von ihr außer der Refraktion des Anions auch die normale Refraktion des ganzen in Lösung befindlichen Wassers abzieht. Auf Grund der Ansicht jedoch, daß das H-Ion als $H_3O^+$ in Lösung existiert, zieht man dabei die Refraktion (3,71)[5]) eines Mols des flüssigen Wassers zu viel ab, die wahre Refraktion des $H_3O^+$ ist somit $-0{,}67 + 3{,}71 = 3{,}04$. Dieser Wert paßt nun sehr gut zu denen der anderen Derivate des $O^{--}$.

Tabelle 9.

| | $O^{--}$ | $OH^-$ | $OH_2$ | $OH_3^+$ |
|---|---|---|---|---|
| M.-R.$_D$ . . . . . | (7) | 5,10 | 3,757 | 3,04 |
| $\Delta$ . . . . . | (2) | 1,34 | 0,7 | |

| | $NH_3$ | $NH_4^+$ |
|---|---|---|
| M.-R.$_D$ . . . . . | 5,613 | 4,13 |
| $\Delta$ . . . . . | 1,48 | |

[1]) ZS. f. phys. Chem. **60**, 728, 1907.

[2]) ZS. f. Elektrochem. **29**, 221, 1923.

[3]) Vgl. z. B. ZS. f. Elektrochem. **27**, 23, 1921.

[4]) Fajans, Naturwissenschaften **9**, 734, Fußnote 2, 1921. Eine ausführlichere Begründung wird bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden. Vgl. dazu auch N. Bjerrum, ZS. f. phys. Chem. **106**, 231, 1923.

[5]) Die Molrefraktion des flüssigen Wassers (3,71) ist, wie das für viele andere Stoffe zutrifft (vgl. Abschnitt 11), kleiner als die des Dampfes (3,76).

Man ersieht aus der Tabelle 9 und Fig. 4 nicht nur, daß die Molrefraktion durch fortgesetztes Anlagern des $H^+$-Kerns sinkt, sondern auch, daß die Verminderung um so kleiner ist, je kleiner die Refraktion, d. h. je kleiner die Deformierbarkeit ist. Wir können übrigens auch aus der obigen Tabelle schließen, daß der Wert für $O^{--}$ nicht unter etwa 6,5 bis 7 liegen kann [1]). Die Verminderungen der Refraktion in Tabelle 9 sind von derselben Größenordnung (etwas größer), wie sie

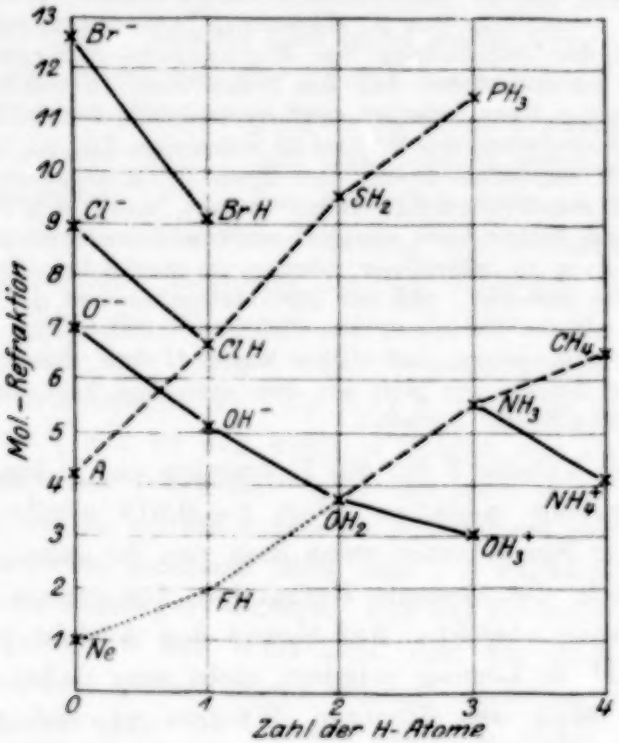



Fig. 4.

bei der Anlagerung des H-Kernes an Halogenionen ähnlicher Molrefraktionen wären (vgl. Tabelle 2). Auch die vollkommene Analogie zwischen der Bildung des $H_3O^+$ und der des $NH_4^+$ läßt sich optisch belegen. Die Molrefraktion des $NH_3$ ist 5,613, die des $NH_4^+$ nach Tabelle 3 4,13. Die Erniedrigung um 1,48 paßt sehr gut zu den anderen Werten der Tabelle 9. — Diese Verhältnisse finden sich

[1]) Auf Grund der Fig. 4 würde man sogar erwarten, daß der letzte Teil der gebrochenen Linie $OH_3^+ - OH_2 - OH - O^-$ etwas steiler hinaufgeht, daß also $R_O - > 7$ ist. Doch ist es nicht unmöglich, daß der Wert für das freie OH, der in die Fig. 4 einzusetzen wäre, kleiner ist als der des $OH^-$ (5,10) der Lösung, denn $OH^-$ gehört neben dem $F^-$ und $CO_3^-$ zu den am stärksten hydrophilen Anionen (vgl. Naturwissenschaften **9**, 735, 1921) und dürfte ähnlich wie $F^-$ die Refraktion des Wassers erhöhen. Ein Wert von etwa 4,8 für gasförmiges OH würde mit dem Wert 7 für $O^-$ sehr gut in die Fig. 4 passen.

veranschaulicht in der Fig. 4 [1]). Sie enthält außerdem noch durch punktierte Linien verbundene Refraktionswerte neutraler Gebilde mit gleicher Elektronenzahl und verschiedener, zwischen 0 und 4 wechselnder Zahl von Wasserstoffatomen, z. B. von Ne, (FH), $OH_2$, $NH_3$, $CH_4$. W. Kossel [2]) hat bereits auf die regelmäßige Abstufung hingewiesen, die die durch eine solche Linie verbundenen Werte zeigen, und darin eine Stütze für die Auffassung erblickt, daß alle diese Gebilde eine edelgasähnliche Elektronenanordnung aufweisen sollen. Wir können diese Beziehungen von einer anderen Seite her beleuchten. Man kann sich die eben genannten Gebilde entstanden denken durch Anlagerung von H-Kernen an edelgasähnliche Anionen, deren Symbole in der ersten Zeile der Tabelle 10 angegeben sind. In der zweiten Zeile sind die auf Grund der Abstufungen der Tabelle 4 und Fig. 3 schätzungsweise extrapolierten und natürlich nur als ungefähre Werte anzusehende Molrefraktionen dieser Ionen angegeben, in der dritten Zeile findet man die experimentellen Refraktionen der betreffenden neutralen Wasserstoffverbindungen. In der vierten Zeile ist angegeben, auf welchen Bruchteil die Refraktion der negativen Ionen durch Anlagerung der ihrer Ladung gleichen Zahl von H-Kernen sinkt. Wie

Tabelle 10. Molrefraktion ($D$-Linie).

| Ion $X^{n-}$ | Ne | $F^-$ | $O^{2-}$ | $N^{3-}$ | $C^{4-}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $R_{X^{n-}}$ . . . . . | 1,0 | 2,5 | 7 | (22) | (80) |
| $R_{XH_n}$ . . . . . | — | (1,9) | 3,76 | 5,61 | 6,546 |
| $R_{XH_n}/R_{X^{n-}}$ . . . . . | — | 0,76 | 0,54 | 0,25 | 0,08 |
| $\sqrt[n]{R_{XH_n}/R_{X^{n-}}}$ . . . . . | — | 0,76 | 0,73 | 0,63 | 0,53 |

[1]) Die meisten der dieser Figur zugrunde liegenden Daten sind zu finden in den Tabellen 2, 4, 9, 10. Der Wert für $SH_2$ (9,571), wie auch die Werte für $CH_4$, $NH_3$ und Wasserdampf sind aus den bei Loria, l. c., angegebenen Brechungsindizes berechnet. Der Wert 11,5 für gasförmiges $PH_3$ folgt aus dem im L. B. für weißes Licht angegebenen Brechungsindex 1,000789 ($R = 11{,}78$), unter Anbringung einer Korrektur von — 0,65 Proz. für die Reduktion auf den idealen Gaszustand (Dichte vgl. L. B., S. 270) und einer Korrektur von — 1,7 Proz. für die Umrechnung auf die $D$-Linie. Dabei wurde die Dispersion des Gases als gleich der des flüssigen $PH_3$ (vgl. L. Bleeckrode, Proc. Roy. Soc. London **37**, 351, 1884) angenommen.

[2]) W. Kossel (Ber. d. Bayer. Akad. 1917, S. 127), der als Ordinate die Größe $n - 1$ aufträgt, die ja bei Gasen der Molrefraktion sehr angenähert proportional ist, zeichnet die betreffenden Linien als Gerade. Doch sind die Abweichungen von der Geradlinigkeit zu groß, als daß man berechtigt wäre, sie auf Messungsfehler zurückzuführen.

ersichtlich, bildet die Refraktion des Ammoniaks bzw. des Methans nur etwa 25 bzw. 8 Proz. der des edelgasähnlichen $N^{3-}$ bzw. $C^{4-}$, so daß man sich sehr weit von der Wirklichkeit entfernen [1]) würde, wenn man in diesen Verbindungen ein zentrales Anion annehmen und sie als polar gebaut ansehen wollte.

Das Zustandekommen des Anstieges der Refraktion in der Reihe $Ne \ldots CH_4$, trotz der wachsenden Zahl der deformierenden H-Kerne, kann man sich am besten aus einer Gegenüberstellung etwa von Ne und $H_2O$ zahlenmäßig verdeutlichen. Beim Übergang von Ne zu $O^{--}$ steigt die Refraktion von 1 auf 7 und dies wird nur zum Teil kompensiert durch die Anlagerung der zwei H-Kerne, die eine Reduktion der Refraktion von 7 auf 3,76 herbeiführen [2]).

10. Atomionen ohne Edelgasähnlichkeit. Von den bis jetzt noch nicht behandelten Atomionen der Tabelle 3 verdienen hier vor allem hervorgehoben zu werden die Ionen gleichen Baues mit 18 Außenelektronen. Deren Refraktionswerte sind:

$Ag^+$ . . . 4,79 $Cd^{++}$ . . . 2,44 $In^{+++}$ . . . 0,31.

Wie bei den Ionen vom Edelgastypus sinkt also die Refraktion mit steigender Kernladung. Der Abfall ist aber, und zwar besonders vom $Cd^{++}$ zum $In^{+++}$, stärker, als er für die freien Ionen zu erwarten wäre, was sicherlich die Folge der mit der Ladung des Ions steigenden Deformation des Wassers unter Erniedrigung seiner Refraktion ist. Auch der sehr kleine Wert 0,29 für das $Zn^{++}$ dürfte durch Deformation des Wassers mitbedingt sein. Eine Zerlegung dieser Werte in solche für die freien gasförmigen Ionen und für die Deformation ist vorerst nicht entfernt so sicher durchzuführen, wie bei den Ionen vom Edelgastypus, da ähnliche Anhaltspunkte, wie sie dort durch die Edelgase und die Halogenionen gegeben waren, fehlen. Durch eine systematische Untersuchung der festen Salze dieser Ionen wird man aber zu den Werten für die freien Ionen gelangen können.

Es sei noch auf die Abstufung

$Zn^{++}$ . . . 0,29 $Cd^{++}$ . . . 2,44 $Hg^{++}$ . . . 5,05

hingewiesen, die darauf hindeutet, daß, ähnlich wie in anderen Gruppen des periodischen Systems, das Ionenvolumen auch beim Übergang vom $Cd^{++}$ zum $Hg^{++}$ mit dem Atomgewicht wächst [3]). Um so bemerkenswerter ist es, daß das

---

[1]) Für $R_{S^{--}}$ läßt sich durch Extrapolation der Tabelle 4 ein Wert von etwa 20 erwarten. Im $SH_2$ ($R = 9{,}57$) ist also die Refraktion des $S^{--}$ auf weniger als die Hälfte seines Wertes reduziert. In $SeH_2$ und $TeH_2$ dürfte die Deformation noch erheblicher sein, so daß man die Abstufung des Säurecharakters dieser Verbindungen nicht unter der Annahme ihres polaren Baues zu erklären versuchen darf. Es sei noch erwähnt, daß Wasastjerna, l. c. I, 37, aus der Refraktion von PbS, CdS und ZnS für $R_{S^{--}}$ etwa 15 findet. Infolge der starken Deformation des $S^{--}$ in diesen Verbindungen muß aber der Wert für das freie $S^{--}$ nicht unerheblich höher liegen.

[2]) Weitere Beispiele der Erniedrigung der Refraktion durch Anlagerung eines H-Kernes ergeben sich u. a. aus den Messungen von Le Blanc und Rohland, l. c., die für organische undissoziierte Säuren kleinere Werte der Molrefraktion ergeben, als für deren Anionen. Doch soll darauf, sowie auf den Zusammenhang zwischen der Größe der Deformation und der Stärke der Säuren in einer besonderen Mitteilung eingegangen werden.

[3]) Aus den Volumenverhältnissen der Verbindungen konnte Grimm diesbezüglich (ZS. f. phys. Chem. **98**, 378, 1921) keinen bündigen Schluß ziehen.

$Hg^{++}$ eine viel stärkere deformierende Wirkung auf Anionen ausübt, als $Zn^{++}$ und $Cd^{++}$, wie sich das schon aus den früheren Betrachtungen [1]) über die Farbe, Flüchtigkeit und Dissoziationsfähigkeit der entsprechenden Verbindungen ergibt. Dieses Verhalten, das eine größere Elektronenaffinität des $Hg^{++}$ anzeigt, hängt offenbar innigst mit der Tatsache zusammen, daß die Bindungsfestigkeit der Valenzelektronen in neutralem Atom beim Hg nicht, wie es in Analogie mit anderen Gruppen zu erwarten wäre, kleiner, sondern größer als bei seinen Homologen ist. Das folgt aus der Tabelle 11.

Von den Werten der Molrefraktion der drei Elemente im Dampfzustande ist der für Hg am kleinsten. Dasselbe gilt für die angegebenen Wellenlängen. Da diese nach der Quantenbeziehung den entsprechenden Energiegrößen umgekehrt proportional sind, so bedeutet das, daß sowohl für den ersten Quantensprung (Resonanzwellenlänge) als auch für die Abdissoziierung des ersten Elektrons (Grenze der Hauptserie des Bogenspektrums) im Falle des Hg die größte Arbeit zu leisten ist. Leider ist die für das Verhalten des $Hg^{++}$ sicherlich besonders wichtige Ionisierungsarbeit des zweiten Elektrons des Hg-Atoms (Grenze der Hauptserie des Funkenspektrums) nicht bekannt. Doch ist hier nach der Regel von Fues [2]) wohl dieselbe Abstufung Cd, Zn, Hg zu erwarten, wie bei der ersten Ionisierungsstufe.

Tabelle 11.

| | Zn | Cd | Hg |
|---|---|---|---|
| Atomrefraktion des Metalldampfes (*D*-Linie) [3]) . | 15,39 | 19,98 | 13,94 |
| Resonanzwellenlänge (Å.-E.) [4]) . . . . . | 3076,0 | 3260,0 | 2536,7 |
| Grenze der Hauptserie des Bogenspektrums (Å.-E.) [4]) . . . . . | 1320 | 1378,7 | 1187,8 |
| Grenze der Hauptserie des Funkenspektrums (Å.-E.) [5]) . . . . . | 629 | 662 | — |

Von Interesse ist auch der Vergleich der Reihe der gleich geladenen, sich um je eine Kernladung unterscheidenden Ionen $Mn^{++}$, $Fe^{++}$, $Co^{++}$, $Ni^{++}$, $Cu^{++}$, $Zn^{++}$, von denen nur das letzte eine vollständige 18-Schale hat, während in den anderen sich nach Bohr der Prozeß des Überganges der 8-Schale des Argons in die 18-Schale des $Zn^{++}$ vollzieht. Die Refraktion der in Tabelle 3 angegebenen Ionen in Lösung ist um so kleiner, je näher sie dem stabilen $Zn^{++}$ stehen [6]). Doch wird man dieses Resultat nicht ohne Überprüfung an geeigneten wasserfreien festen Salzen auf die freien Ionen übertragen dürfen. Denn in bezug auf eine andere optische Eigenschaft, nämlich die Absorption (Farbe), ist gerade bei diesen Ionen das Verhalten im freien Zustande weitgehend von dem in Lösung verschieden [7]).

---

[1]) Vgl. Mitteilung 1.

[2]) Vgl. E. Fues, Ann. d. Phys. **68**, 19, 1920.

[3]) Nach Messungen von C. Cuthbertson und P. P. Metcalfe, vgl. L. B.

[4]) Vgl. z. B. J. Franck u. G. Hertz, Phys. ZS. **20**, 134, 1919.

[5]) Fues, l. c.

[6]) Eine Abweichung zeigt sich nur bei $Fe^{++} < Co^{++}$. Über die im großen und ganzen analoge Abstufung der Wirkungssphären dieser Ionen in kristallisierten Hydraten vgl. P. Niggli, ZS. f. Kristallographie **56**, 12, 167, 1921; H. Grimm, l. c. S. 376.

[7]) Vgl. Mitteilung 1. Es wurde dort u. a. hervorgehoben, daß im Falle des $Cu^{++}$ die blaue Farbe nicht dem freien, sondern dem hydratisierten Ion eigentümlich ist; auch die grüne Farbe des $Ni^{++}$ ist vornehmlich für das

Die Ionen $Mn^{++}$ und $Fe^{+++}$ haben die gleiche Zahl von Elektronen. Hätten ihre Elektronenhüllen die gleiche Struktur[1]), und würde sich ihre Einwirkung auf Wasser unter Verminderung von dessen Refraktion nur in quantitativer Hinsicht unterscheiden, so müßte die Refraktion des $Mn^{++}$ erheblich größer sein, als die des $Fe^{+++}$, wie das ja in den analogen Fällen des $Ba^{++}$ und $La^{+++}$ oder bei $Cd^{++}$ und $In^{+++}$ der Fall ist. Aber auch hier kann man aus dem Versagen dieser Forderung ($R_D$ für $Fe^{+++}$ 2,86, für $Mn^{++}$ 1,37) keine bündigen Schlüsse ziehen[2]).

11. Komplexe Ionen. Polare und nichtpolare Bindungsart. In der bekannten Arbeit von Kossel muß man zwei Grundgedanken unterscheiden: Einerseits wird angenommen, daß eine große Gruppe von Atomionen bestimmte, besonders stabile Elektronenkonfigurationen (z. B. Edelgaskonfigurationen) aufweist. Diese Idee, die sich schon in verschiedenen Richtungen als fruchtbar erwiesen hat, erhielt auf dem Gebiet der Refraktion in der Arbeit von Wasastjerna eine wichtige Stütze und konnte in den obigen Betrachtungen als so sicherer Führer benutzt werden, daß an ihrer Richtigkeit nicht gezweifelt werden kann. Andererseits kann aber die Kosselsche Arbeit als ein Versuch angesehen werden, aus diesen Atomionen eine große Anzahl von anorganischen Verbindungen und komplexen Ionen aufzubauen. Danach wird z. B. die in einer Reihe des periodischen Systems, etwa zwischen Na und Cl, von 1 bis 7 steigende Wertigkeit gegen Sauerstoff zurückgeführt auf den Abbau aller dieser Atome zur Neonkonfiguration, unter Bildung von 1- bis 7fach geladenen Kationen. Die Verbindung mit Sauerstoff besteht dann in der elektrostatischen Anziehung einer entsprechenden Anzahl von negativ geladenen Sauerstoffionen. Dabei sollen z. B. im $ClO_4^-$ das $Cl^{7+}$ und die $4\,O^{--}$ so weitgehend unverändert fortbestehen, daß es als erlaubt erscheint, die Bildungswärme des Perchlorations aus den Atomionen, wenigstens in erster Annäherung, rein elektrostatisch zu rechnen und auf dieser Grundlage die große Dissoziationsfähigkeit der Perchlorsäure herzuleiten. Nachdem wir auf verschiedenen Wegen zu einem angenäherten Wert (7) für die Molrefraktion

---

Hydrat charakteristisch, während bei den wasserfreien Halogeniden folgende besonders lehrreiche Deformationsreihe festzustellen ist: $NiF_2$ (nach Versuchen von A. Holstamm) gelblich, $NiCl_2$ dunkelgelb, $NiBr_2$ braun, $NiJ_2$ schwarz.

[1]) In bezug auf Paramagnetismus sind $Mn^{++}$ und $Fe^{+++}$ gleich. Vgl. W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 261, 1916, und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **19**, 227, 1923.

[2]) Für $R_\infty$ erhält man nach Heydweiller (Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 724, 1914) für $Fe^{+++}$ 1,64, für $Mn^{++}$ 1,22, wenn man in seiner Tabelle für $R_\infty$ des $Na^+$ statt seinem Wert 2,31 den Wert 0,20 wählt, der sich als Resultat einer analogen Zerlegung ergibt, wie sie in dieser Arbeit für die $D$-Linie durchgeführt wurde.

Tabelle 12.

Molrefraktion sauerstoffhaltiger Moleküle und komplexer Ionen. ($D$-Linie).

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Stoff | Molrefraktion | „Zentrales Kation" und seine Molrefraktion | | Molrefraktion pro 1 O |
| $CO_2$ | 6,68 [1]) | $C^{4+}$ | 0,03 | 3,33 |
| $CO_3^{--}$ | 12,27 [2]) | " | 0,03 | 4,08 |
| $SiO_2$ | 7,22 [3]) | $Si^{4+}$ | 0,1 | 3,56 |
| $SiO_3^{--}$ | 13,37 [2]) | " | 0,1 | 4,42 |
| $TiO_2$ | 13,0 [4]) | $Ti^{4+}$ | 0,6 | 6,2 |
| $TiO_3^{--}$ | 19,4 [5]) | " | 0,6 | 6,3 |
| $NO_3^-$ | 11,00 [2]) | $N^{5+}$ | 0,02 | 3,66 |
| $PO_4^{---}$ | 16,3 [6]) | $P^{5+}$ | 0,07 | 4,05 |
| $SO_3$ | 11,01 | $S^{6+}$ | 0,05 | 3,65 |
| $SO_4^{--}$ | 14,63 [2]) | " | 0,05 | 3,65 |
| $CrO_4^{--}$ | 26,8 [2]) | $Cr^{6+}$ | 0,4 | 6,6 |
| $ClO_4^-$ | 13,32 [2]) | $Cl^{7+}$ | 0,04 | 3,32 |

des $O^{--}$ gelangt sind, können wir die Annahme der Existenz des $O^{--}$ in den komplexen Ionen und in anderen Sauerstoffverbindungen prüfen.

Wenn man die in der Tabelle 12 angeführten Gebilde als polar gebaut ansehen wollte, könnte man für die Refraktion der zentralen Kationen $C^{4+}$, $Si^{4+}$, $N^{5+}$, $S^{6+}$, $Cl^{7+}$ durch Extrapolation der Tabelle 4 die in der Spalte 4 der Tabelle 12 angegebenen Werte gewinnen, von der Gesamtrefraktion abziehen und den Rest den $O^{--}$-Ionen zuschreiben. Zum Zwecke des Vergleichs ist deshalb dieser Rest jeweils durch die Zahl der vorhandenen O-Atome dividiert und das Resultat in der fünften Spalte der Tabelle 12 angegeben. Es müßte etwa 7 resultieren, falls die $O^{--}$ unverändert in den Verbindungen erhalten sein würden. Statt dessen sehen wir in fast allen Fällen bedeutend kleinere Werte,

[1]) Nach Loria, l. c. (Messung Perreau).

[2]) Diese Werte entstammen der Tabelle 3. Der hohe Wert für das gefärbte $CrO_4^{--}$ ist möglicherweise durch die Nähe des Absorptionsgebietes mit bedingt.

[3]) Für Quarz $n_D = 1/3\,(2 \times 1{,}544\,26 + 1{,}553\,37) = 1{,}5473$; $d = 2{,}649$. L. B.

[4]) Mittel aus den Werten für Rutil 12,7 ($n = 2{,}708$; $d = 4{,}08$) und Anatas 13,3 ($n = 2{,}530$; $d = 3{,}84$). L. B.

[5]) Aus den rohen Werten für Perowskit ($CaTiO_3$) $n = 2{,}38$; $d = 4{,}0$, Abegg, Handb. III, 2, S. 440, folgt $R = 20{,}7$. Für $Ca^{++}$ wurde 1,3 in Abzug gebracht.

[6]) Für $Na_3PO_4 . 12\,H_2O$ gilt $n_{\text{Mittel}} = 1{,}4480$; $d = 1{,}644$ (L. B.), also $R = 62{,}0$. Abgezogen für Wasser $12 \times 3{,}76 = 45{,}1$, für Natrium $3 \times 0{,}20 = 0{,}60$. Der sich für $PO_4^{---}$ so ergebende Wert 16,3 ist wahrscheinlich etwas zu klein, denn in einigen anderen festen Hydraten scheint das die Kationen umgebende Wasser stärker deformiert zu sein, als in der Lösung, so daß man für das Wasser oder das Natrium weniger abzuziehen hätte.

z. B. bei $ClO_4^-$ weniger als die Hälfte des normalen Wertes [1]). Wir haben es also im Fall des $ClO_4^-$ mit einer Bindungsart zu tun, die so weit von dem polaren Ideal entfernt ist, daß die Frage berechtigt erscheint, ob es sich hier nicht eher um typisch nichtpolare [2]) („homöopolare") Bindungen zwischen Cl und O handelt. Und in der Tat ist die Refraktion pro ein O in $ClO_4^-$ gerade gleich der in $CO_2$. Wie aber schon die Flüchtigkeit der letzteren Verbindung zeigt, gehört sie ausgesprochen dem nichtpolaren Bindungstyp an. Bis auf $TiO_3^{--}$ und $TiO_2$ stehen auch in allen anderen in der Tabelle 12 angeführten Atomgruppen die Refraktionswerte für ein O viel näher dem nichtpolaren $CO_2$ als dem polaren CaO (6,1).

Nun kann man natürlich formal diese nichtpolar gebauten Gebilde (z. B. $ClO_4^-$) sich aus den Atomionen ($Cl^{7+}$ und $O^{--}$) entstanden denken unter extrem starker Deformation der $O^{--}$-Ionen. Diese Vorstellung bewährt sich, ähnlich wie in der Tabelle 7 bei den Chloriden, in mancher Hinsicht auch hier. Ordnet man die Werte für die Refraktion pro ein O in den komplexen Ionen der Tabelle 12 nach steigender Ladung und fallendem Radius des zentralen Ions, aus dem sie entstanden gedacht werden können, so zeigt sich (vgl. Tabelle 13), daß dies zugleich die Reihenfolge abnehmender Refraktionswerte ist.

Tabelle 13. Molrefraktion ($D$-Linie) des Sauerstoffs in komplexen Anionen der Tabelle 12.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Ti^{4+}$ 6,3 | — | $Cr^{6+}$ (6,6) | — |
| $Si^{4+}$ 4,42 | $P^{5+}$ 4,05 | $S^{6+}$ 3,65 | $Cl^{7+}$ 3,32 |
| $C^{4+}$ 4,08 | $N^{5+}$ 3,66 | — | — |

Die Verminderung der Refraktion des $O^{--}$ ist also um so größer, je stärker die deformierende Wirkung des zentralen Kations ist, ganz in Übereinstimmung mit den sonstigen obigen Resultaten. Und so kann man zwischen der typisch polaren Bindungsart, wie sie etwa in CaO vorliegt (in BaO oder $Cs_2O$ dürfte das $O^{--}$ noch weniger deformiert sein), und der typisch nichtpolaren, wie sie im $CO_2$ oder $ClO_4^-$ anzunehmen ist, eine vielfältige Reihe von Deformationsgraden feststellen. Hier erscheint also die nicht-

[1]) Für die Deformierbarkeit dieser Anionen, sei es durch H-Kerne oder durch größere Kationen, ist hier nicht etwa die Refraktion des ganzen Anions, sondern nur die auf ein O bezogene das richtige Maß. Die besondere Stärke der Perchlorsäure hängt danach mit der geringen Deformierbarkeit des O-Atoms in $ClO_4^-$ eng zusammen. (Vgl. Mitt. 1, Abschnitt 8.)

[2]) In der ersten Mitteilung, Abschnitt 9 wurde die nichtpolare Bauart des $ClO_4^-$ durch Betrachtungen über „Farbe" gestützt.

polare Bindung als extremer Fall der Deformation [1]) des Anions ($O^{--}$), begleitet von einer ausgesprochenen Verfestigung seiner Elektronenhülle. Und da man sich die Deformation in diesen Fällen am ehesten als ein Herüberziehen der Elektronenbahnen des Anions in der Richtung zum Kation denken kann, ist es verständlich, daß im extremen Fall dieser Deformation der polare Gegensatz zwischen den ursprünglichen Ionen verschwindet und eine unitarische Bindungsart entsteht. Die obigen Resultate kann man daher als eine Stütze für die Auffassung von C. A. Knorr [2]) ansehen, nach der eine nichtpolare Bindung durch Elektronen besorgt wird, deren Bahnen in der Nähe der beiden verbundenen Kerne vorbeilaufen.

In neuester Zeit ist der Versuch gemacht worden [3]), die Entstehung einer nichtpolaren Bindung auf die Einstellung eines Synchronismus der Elektronenbewegungen in den sich vereinigenden Atomen zurückzuführen. Da es jedoch wahrscheinlich ist, daß die Bildung stabiler Moleküle aus freien Atomen von einer beträchtlichen Verfestigung der Elektronenhüllen begleitet wird (vgl. Abschnitt 7), müßte in diesen Fällen die Einstellung des Synchronismus von einer starken Veränderung der Elektronenbahnen in den verbundenen Atomen begleitet sein. Der Grad dieser Veränderung wird aber für verschiedene Fälle nichtpolarer Bindung sehr verschieden sein. Denn ganz verschiedene Bindungsarten haben die gemeinsame Eigenschaft, nicht polar zu sein. So ist die ganz lockere Bindung zwischen Neonatomen im festen Neon, wie auch die Bindung je zweier H- oder J-Atome in den betreffenden Molekülen oder der S-Atome im festen Schwefel, wie schließlich auch die Bindung der Atome in $SO_3$ als nichtpolar zu bezeichnen. Wenn oben von einer starken Verfestigung der Elektronenhülle beim Entstehen einer nichtpolaren Bindung die Rede war, so kann das zunächst nur für diejenigen Fälle als bewiesen gelten, die als das Resultat einer extremen Deformation von Ionen angesehen werden können. Es gibt aber auch Fälle der nichtpolaren Bindung, etwa die Bindung zweier Hg-Atome zu $Hg_2$, wo die Veränderung der Elektronen nur geringfügig ist. So haben schon

---

[1]) Zu einer ähnlichen Ansicht über die Beziehung zwischen polarer und nichtpolarer Bindungsart gelangte W. Kossel (l. c. S. 358) vom Standpunkte der damaligen Ringmodelle.

[2]) l. c. Vgl. auch besonders das wichtige Modell des $H_2^+$ von W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922, und K. F. Niessen, ebenda **70**, 129, 1923; W. Nernst, ZS. f. angew. Chem. **36**, 453, 1923.

[3]) A. Landé, ZS. f. Phys. **4**, 410, 1921; B. Gudden und R. Pohl, ebenda **16**, 42, 1923; L. Nordheim, ebenda **19**, 69, 1923.

J. Franck und W. Grotrian[1]) in diesem Sinn die Tatsache gedeutet, daß die Bande 2540 Å.-E. des $Hg_2$ sich eng an die Linie 2536 Å.-E. des Hg-Atoms anschließt.

Daß aber selbst bei der Kondensation von Dampfmolekülen zu einer Flüssigkeit fast immer eine kleinere oder größere Deformation stattfindet, scheint sich daraus zu ergeben, daß die Lorenz-Lorentzsche Molrefraktion im flüssigen Zustande zwar sehr angenähert, aber nicht genau gleich der im Dampfzustande ist. Wie schon Prytz[2]) hervorgehoben hat, findet bei der Kondensation in vielen Fällen eine Verminderung der Molrefraktion, also eine Verfestigung der Elektronenhülle statt. Diese Verminderung beträgt bei einer Reihe organischer Stoffe[3]) zwischen 0,3 und 5 Proz. des Absolutwertes, bei einigen anorganischen[3]) Verbindungen sogar noch mehr. Dieser Effekt kann als ein direktes Anzeichen dafür angesehen werden, daß in Übereinstimmung mit der Debyeschen[4]) Theorie der van der Waalsschen Kräfte zumindest ein Teil der Kondensationswärme als Deformationsenergie aufzufassen ist.

12. Molrefraktion und Absorption. In einer Hinsicht verlangt die in dem eingangs erwähnten Aufsatz in den „Naturwissenschaften" gebrauchte Ausdrucksweise einer Präzisierung[5]). Es war dort von der „Verfestigung" bzw. „Lockerung" der Elektronenhüllen einerseits in demselben Sinne die Rede, wie in den obigen Ausführungen, d. h. im Sinne der Verminderung bzw. Erhöhung der Refraktion, die, wie schon aus dem Obigen hervorgeht und in weiteren Arbeiten auch noch durch andere (z. B. energetische) Tatsachen gestützt werden wird, ein Maß der Störbarkeit oder Deformierbarkeit vorstellt. So wurde, genau wie oben, von einer stabilisierenden Wirkung der H-Kerne

[1]) ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922; Naturw. **11**, 171, 1923.

[2]) L. Lorenz, Ann. d. Phys. **11**, 70, 1880; K. Prytz, ebenda S. 109; A. Brühl, ZS. f. phys. Chem. **7**, 4, 1891.

[3]) L. Bleeckrode, Proc. Roy. Soc. Lond. **37**, 339, 1884. In dieser Arbeit finden sich u. a. Messungen an verflüssigten Halogenwasserstoffen, die zu den wenigen Substanzen gehören, bei welchen, nach den vorliegenden Messungen zu schließen, eine Erhöhung der Molrefraktion bei der Kondensation anzunehmen wäre. Die Werte für flüssige HCl (6,9), HBr (10,0), HJ (15,5) zeigen in der angegebenen Reihenfolge steigende positive Differenzen gegen die entsprechenden Werte für die gasförmigen Halogenwasserstoffe der Tabelle 2: 6,67, 9,14, 13,74. Eine genaue Theorie der Kondensationswärme dieser Stoffe (vgl. M. Born und H. Kornfeld, Phys. ZS. **24**, 121, 1923) müßte wohl die Energie der gegenseitigen Deformation der Moleküle berücksichtigen.

[4]) Phys. ZS. **21**, 178, 1920.

[5]) Herrn Prof. N. Bohr bin ich für einen diesbezüglichen freundlichen Hinweis, der die Ausführungen dieses Abschnittes angeregt hat, zum aufrichtigen Dank verpflichtet. K. F.

auf Halogenionen, auf das Sauerstoffion oder auf Säureanionen gesprochen, sowie von einer Verfestigung der Elektronenbahnen des $O^{--}$ durch hochgeladene Kationen in $SO_4^{--}$ oder $ClO_4^-$.

Andererseits wurde aber der Ausdruck „Lockerung" dann gebraucht, wenn es sich um die Entstehung von gefärbten Stoffen (z. B. $PbJ_2$) aus farblosen ($Pb^{++}$ und $J^-$) handelte, also um eine Verschiebung der Absorption aus dem Ultraviolett ins Sichtbare. Dies entspricht einem seit J. Stark[1]) üblichen Sprachgebrauch. Nun bedeutet das Auftreten der Farbe in dem erwähnten Falle, daß zur Hebung des Elektrons des $J^-$ auf eine höhere Quantenbahn weniger Energie erforderlich ist, wenn sich das $J^-$ im Felde des $Pb^{++}$ befindet, als in freiem Zustande, d. h. daß der Energieunterschied zwischen zwei Quantenbahnen durch die Wirkung des Feldes des $Pb^{++}$ vermindert wird. Wenn also auch daraus folgt, daß mindestens eine dieser Bahnen, wahrscheinlich aber beide, eine Deformation erfahren haben, sagt das Auftreten der Farbe über den Sinn der Änderung (Verfestigung oder Lockerung im Sinne der Refraktion) der einzelnen Bahn nichts Sicheres aus. Wenn in dem erwähnten Aufsatz der Begriff „Festigkeit" sowohl im Falle der Refraktion als auch der Absorption gebraucht wurde, so beruhte das auf der Annahme, daß einer Erniedrigung der Molrefraktion, also Verfestigung im Sinne der Störbarkeit, stets eine Vergrößerung des Energiebedarfs für einen Quantensprung parallel geht[2]).

Das trifft in der Tat in vielen Fällen zu, besonders wenn man analoge Gebilde miteinander vergleicht. So entspricht der mit dem Atomgewicht steigenden Molrefraktion bei Edelgasschalen einerseits das von Ne (16,65 Volt) zu Argon (10,55 Volt) fallende Resonanzpotential[3]), andererseits die in Lösungen sowohl von $Na^+$ zu $Cs^+$, als auch von $Cl^-$ zu $J^-$ nach längeren Wellen zu sich verschiebende Durchlässigkeitsgrenze[4]). Es geht in diesen Fällen dem Wachsen der Molrefraktion bei den Edelgasen und den Halogenionen auch eine Zunahme der Dispersion parallel[5]).

---

[1]) Vgl. z. B. Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **5**, 124, 1908; Phys. ZS. **9**, 85, 1908; W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem. **127**, 169, 1923.

[2]) Dies wäre ja vom Standpunkte der Drudeschen Deutung der Dispersionsformel zu erwarten, da bei gleichbleibender Zahl von Elektronen, die den Zähler der Formel bestimmt, mit wachsender ultravioletter Eigenfrequenz (Resonanzspannung), von der der Nenner abhängt, die Refraktion im Sichtbaren abnehmen müßte.

[3]) Vgl. G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

[4]) Vgl. z. B. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 531, 1913; P. Brannigan und A. Macbeth, Journ. Chem. Soc. **109**, 1277, 1916.

[5]) Nach Heydweiller und K. Lübben (Ann. d. Phys. **44**, 977, 1914) hängt die Dispersion in Lösungen der Alkalihalogenide praktisch nur vom

Auch bei komplizierten Gebilden ist öfters ein Parallelismus zwischen der Abstufung der Refraktion und der Absorption bzw. Dispersion zu bemerken. So weist in der Tabelle 12 das $ClO_4^-$ den kleinsten Wert für ein O, also besonders feste Bindung der Elektronen im Sinne dieser Arbeit auf. Nun hat Heydweiller aus der unmeßbar kleinen Dispersion des $ClO_4^-$ schon früher geschlossen: „Bei $ClO_4^-$ liegt also die stärkste Bindung vor von allen untersuchten Anionen".

Daß dieser Parallelismus aber nicht allgemein ist, ergibt sich besonders auffallend aus dem Einfluß, den die Deformation der Anionen durch Kationen ohne Edelgasähnlichkeit einerseits auf die Refraktion, andererseits auf die Absorption der Anionen ausübt. Wie in den ersten zwei Mitteilungen über Deformation dargelegt wurde, zeigt sich die ausgesprochen deformierende Wirkung dieser Kationen auf Anionen sowohl in dem Auftreten der Farbe als auch durch viele andere Eigenschaften der betreffenden Salze, etwa die Schwerlöslichkeit. Zu dieser Klasse der Stoffe gehören z. B. die Silberhalogenide, in denen ja die „Lockerung" der Elektronen nicht nur durch die Farbe des AgBr und AgJ, sondern auch durch ihre photochemische Empfindlichkeit, lichtelektrische Leitfähigkeit u. a. sich kundgibt. Die Molrefraktion 13,43 (für die *D*-Linie) des festen AgCl weicht aber nicht besonders stark von der Summe der Ionenrefraktionen in Lösung (13,79) ab, und zwar zeigt sie eine Verfestigung statt Lockerung an. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei AgBr (fest 16,70,

---

Anion ab. Es ist nicht anzunehmen, daß es sich bei diesem Verhalten, das, wie K. Spangenberg (l. c. S. 529) neuerdings erwähnt hat, auch für zahlreiche feste Salze gelten soll, um einen prinzipiellen Unterschied zwischen Anionen und Kationen handelt. Bei den Edelgasschalen geht die Stärke der Dispersion der der Refraktion parallel, und es ist deshalb nicht verwunderlich, daß bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden fast ausschließlich das Anion wirksam ist. Bei dem noch nicht nach dieser Richtung untersuchten CsF dürfte aber die Dispersion wohl hauptsächlich vom Kation herrühren, wie das A. Kümmel, Dissertation Rostock 1914, für TlF nachgewiesen hat. Bis zu einem gewissen Grade macht sich ja der Einfluß auch der Edelgaskationen schon in den Messungen von Heydweiller bemerkbar, der ausdrücklich hervorhebt (l. c. S. 528), daß die Dispersion bei den Salzen des $Ba^{++}$ stärker ist als etwa die der $Na^+$- oder $Li^+$-Salze. Das $Ba^{++}$ hat aber eine erheblich größere Refraktion als diese Kationen. — In den Fällen, wo die Dispersion sich durch eine Eigenfrequenz darstellen läßt, geht sehr oft die Abstufung der sich so ergebenden Eigenwellenlängen analoger Stoffe der Abstufung der Molrefraktion und Dispersion weitgehend parallel (symbat). So erhält man z. B. beim Auftragen der Eigenwellenlängen der Halogenionen, Halogenwasserstoffe und der Edelgase gegen die Kernladung Linien, die in ihrer Form und gegenseitigen Lage denen für die Molrefraktion (Fig. 3) ganz ähnlich sind.

Lösung 17,45) und bei AgJ[1]) (fest 23,25, Lösung 24,05) und auch für Cadmium- und Merkurihalogenide[2]). Leider liegen gerade bei diesen Salzen mit Kationen ohne Edelgasähnlichkeit nur wenige Messungen der Refraktion vor, und auch diese sind, infolge der möglichen Komplikationen durch anormale Dispersion, bei diesen oft gefärbten Stoffen, ohne genauere Kenntnis der Dispersionskurve nur mit Vorsicht zu verwenden. Doch scheint kein Fall bekannt zu sein, wo mit Sicherheit eine erhebliche Zunahme der Refraktion durch deformierende Wirkung dieser Kationen auftritt[3]). Ohne hier näher auf diese Erscheinungen, die die Grundlagen der Dispersionstheorie berühren, eingehen zu wollen[4]), sei nur hervorgehoben, daß man somit bei Gebrauch der Ausdrücke „Verfestigung" und „Lockerung" der Elektronenhüllen im Auge behalten muß, ob sie im Sinne der Beeinflussung der Refraktion oder Absorption gemeint sind[5]).

Es sei hier noch die Art der lockeren Bindung der Elektronen in salzartigen Verbindungen erwähnt, die in deren photochemischer Empfindlichkeit[6]) oder in der Fähigkeit zum lichtelektrischen Effekt,

---

[1]) Sollten die obigen Werte für die festen AgBr und AgJ, deren Absorption im Blau liegt, etwas gefälscht sein durch die Nähe des Absorptionsgebietes, so würden sie erhöht erscheinen, so daß die Verfestigung im Sinne der Refraktion in Wirklichkeit noch größer wäre.

[2]) Vgl. die Messungen von Le Blanc und Rohland, l. c., auf welche an anderer Stelle noch im Zusammenhang mit der schwachen Dissoziation dieser Verbindungen zurückzukommen sein wird.

[3]) Faßt man das gefärbte $CrO_4^{--}$ (Molrefraktion 26,79) als entstanden aus $Cr^{6+}$ und $4\,O^{--}$ auf, so muß man auf Grund der Farbe des $CrO_4^{--}$ die $O^{--}$ in ihm als stark deformiert, und zwar „gelockert" ansehen, während die Refraktion pro ein $O^{--}$ höchstens 6,7 (vgl. Fußnote 2 zur Tabelle 12), also kleiner als für das freie $O^{--}$ ist.

[4]) In einer Arbeit, die die Absorption und speziell Farbe der Verbindungen behandeln soll, wird sich Gelegenheit finden, auf diese Fragen zurückzukommen.

[5]) Auch die Ausführungen des Abschnittes 9 in den „Naturwissenschaften" gewinnen an Schärfe, wenn dort der Ausdruck „Lockerung" durch „Verschiebung der Absorption nach Rot" ersetzt wird. Der dort und im letzten Absatz des Abschnittes 2 hervorgehobene Gegensatz zwischen verschiedenen Fällen der Beeinflussung der „Festigkeit" der Elektronenhüllen der Anionen durch die Kationen ist dahin zu präzisieren, daß zwar im Felde der Kationen eine Verschiebung der Absorption sowohl nach langen als auch nach kurzen Wellen erfolgen kann, daß aber die Refraktion (für unendlich lange Wellen) der Anionen stets, wenn auch manchmal sehr wenig, vermindert wird. Das gilt auch für den H-Kern, wie sich für die Absorption aus den Untersuchungen von A. Hantzsch an Säuren ergibt und für die Refraktion aus der obigen Arbeit folgt und noch in einer speziell den Säuren gewidmeten Mitteilung an anderen Beispielen gezeigt wird.

[6]) Vgl. K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **28**, 499, 1922; W. Frankenburger, ZS. f. phys. Chem. **105**, 273, 1923; F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **102**, 437, 1923.

zur Phosphoreszenz[1]) oder zur lichtelektrischen Leitfähigkeit[2]) zum Vorschein kommt[3]). In allen diesen Effekten erleiden die Elektronen Quantensprünge, die meistens zur vollkommenen Abtrennung des Elektrons vom Anion des Salzes führen. Es handelt sich also auch bei den Elektronen dieser Anionen um eine „Lockerung" im Sinne der Absorption, nicht der Refraktion.

## Zusammenfassung.

1. Allen Betrachtungen liegt die der klassischen Theorie entlehnte und in der Debyeschen Theorie der van der Waalsschen Kräfte bereits herangezogene Annahme zugrunde, daß die Molrefraktion (für unendlich lange Wellen) ein Maß der Verschieblichkeit (Deformierbarkeit) der Elektronenhüllen darstellt.

2. Ausgehend von dem Satz, daß in Ionen mit gleichem Bau der Elektronenhüllen (z. B. Ionen vom gleichen Edelgastypus) und verschiedener Ladung die Bindungsfestigkeit der Elektronen mit fallender Kernladung abnehmen, die Verschieblichkeit also zunehmen muß (und zwar beide in bestimmter Weise), konnten aus der Molrefraktion der Edelgase und der Alkalihalogenide in Lösung Einzelwerte der Refraktion für Alkali- und Halogenionen und daraus auch für viele andere Ionen in Lösung gewonnen werden.

3. Die so erhaltenen Werte stimmen in erster Annäherung überein mit den von J. A. Wasastjerna auf Grund der Annahme ermittelten, daß dem Wasserstoffion der wässerigen Lösung als einem elektronenlosen Gebilde die Refraktion Null zukommt. Doch erwies sich (vgl. 8.) diese Annahme als ungeeignet, um als Ausgangspunkt einer genauen Ermittlung der Einzelrefraktionen der Ionen zu dienen.

4. Bei zusammengesetzten Systemen (Lösungen, feste Salze, komplexe Ionen, Moleküle) wurde jede Abweichung vom additiven

[1]) Auf den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der Deformation der Anionen und u. a. auf die Annahme, daß die Rolle der Schwermetallzusätze (Ionen ohne Edelgasähnlichkeit) in den Lenardschen Phosphoren in ihrer stark deformierenden Wirkung auf die sie umgebenden und die Elektronen abgebenden S-Ionen beruht, wird W. Frankenburger noch näher eingehen.

[2]) Vgl. B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 42, 1923, die überzeugend den weitgehenden Parallelismus zwischen der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei salzartigen Verbindungen und der Deformation der Anionen dargetan haben.

[3]) Auf die Wichtigkeit der Deformation der Elektronenbahnen von Atomen bei Bildung komplizierterer Systeme für die Theorie der Lichtwirkungen, speziell der photochemischen Prozesse, hat F. Weigert vor längerer Zeit (ZS. f. Elektrochemie **23**, 357, 1917) hingewiesen. Seine damaligen Betrachtungen, die übrigens einen ganz anderen Charakter tragen wie die unserigen, scheint Weigert (ZS. f. Phys. **14**, 408, 1923) nicht mehr aufrecht erhalten zu wollen.

Verhalten der Lorenz-Lorentzschen Refraktion im Sinne einer Deformation der Elektronenhüllen der Komponenten gedeutet und bei analogen Gebilden die Änderung der Refraktion als ein Maß der Deformation angesehen.

5. Es ergibt sich auf diesem Wege, daß Kationen (H-Kern, Kationen vom Edelgasbau und solche mit 18 Außenelektronen) sowohl auf das Wasser in Lösung als auch auf Anionen in festen Salzen usw. im Sinne einer Verminderung der Refraktion (Verfestigung) einwirken. Die Deformation ist um so größer, je stärker das elektrostatische Feld des deformierenden Kations, d. h. je kleiner und je höher geladen es ist und je größer die Deformierbarkeit (Refraktion) des Anions ist.

6. Die Tatsache, daß beim Auflösen der Salze oft Vergrößerung der Refraktion stattfindet, erklärt sich dadurch, daß die Refraktion des Wassers durch Kationen weniger vermindert wird, als die vieler Anionen in festen Salzen.

7. Die deformierende Wirkung der Anionen auf Atomkationen ist kleiner als der umgekehrte Effekt, und zwar sowohl infolge des schwachen elektrischen Feldes der meistens großen Anionen als auch wegen der unerheblichen Deformierbarkeit der Kationen. Einigermaßen sichere Anzeichen waren nur beim Fluorion zu finden, dessen Einwirkung sowohl auf große Kationen ($K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$) als auch auf das Wasser eine Vergrößerung der Refraktion (Lockerung) nach sich zu ziehen scheint.

8. Auf Grund von optischen Tatsachen läßt sich die Auffassung stützen, daß der Wasserstoffkern in wässeriger Lösung sich an ein $H_2O$-Molekül anlagert, unter Erniedrigung seiner Refraktion und Bildung des komplexen Kations $H_3O^+$.

9. Denkt man sich die Wasserstoffverbindungen HCl, HBr, HJ, $H_2O$, $H_2S$, $H_3N$, $H_3P$. $H_4C$ hervorgegangen aus H-Kernen und den entsprechenden Ionen vom Edelgastypus und die komplexen Ionen $CO_3^{--}$, $NO_3^{--}$, $PO_4^{---}$, $SO_4^{--}$, $ClO_4^-$ gebildet aus $O^{--}$-Ionen und den entsprechenden zentralen Kationen, so muß man auf Grund von Refraktionsdaten die Edelgasanionen in den Wasserstoffverbindungen und die $O^{--}$ in den komplexen Ionen als so stark deformiert ansehen, daß sich eine Theorie des polaren Baues dieser Gebilde nicht aufrecht erhalten läßt.

10. Bei Chlor- bzw. bei Sauerstoffverbindungen ließ sich zwischen der typisch polaren Bindungsart (etwa in CsCl bzw. CaO) und der typisch nichtpolaren (etwa in $CCl_4$ bzw. $CO_2$, $ClO_4^-$) eine vielfältige Reihe von Deformationsgraden des Anions ($Cl^-$ bzw. $O^{--}$) feststellen,

die im Sinne eines verschieden weitgehenden Herüberziehens der Elektronen des Anions in der Richtung zum Kation gedeutet werden können.

11. Die von Prytz und Bleeckrode hervorgehobene Tatsache, daß beim Übergang aus dem dampfförmigen in den flüssigen Zustand die Lorenz-Lorentzsche Refraktion in vielen Fällen merklich vermindert wird, wird im Sinne der Debyeschen Theorie der van der Waalsschen Kräfte als ein Anzeichen der gegenseitigen Deformation (Verfestigung) der Elektronenhüllen der neutralen Moleküle gedeutet.

12. In vielen Fällen geht beim Vergleich analoger Gebilde und bei Deformationsvorgängen einer Verminderung der Refraktion (Verfestigung im Sinne der Refraktion) eine Vergrößerung des Energiebedarfs zur Hebung der Elektronen auf die nächste Quantenbahn (Verfestigung im Sinne der Absorption) parallel. Doch ist bei der großen Gruppe von Stoffen (z. B. den Silberhalogeniden), wo die besonders starke „Lockerung" (im Sinne der Absorption) der Elektronen der Anionen durch Kationen ohne Edelgasähnlichkeit sich außer durch Verschiebung der Absorption zu langen Wellen auch durch photochemische Empfindlichkeit, lichtelektrische Leitfähigkeit usw. bemerkbar macht, keine Vergrößerung, sondern Verkleinerung der Refraktion (also Verfestigung im Sinne der Refraktion) zu bemerken. Die Ausdrücke „Lockerung" und „Verfestigung" der Elektronenhüllen sind somit nicht immer eindeutig.

Anmerkung bei der Korrektur. Die auf Seite 16, Fußnote 3 angedeutete Frage, in welchen Fällen der Bildung von Molekülen usw. die Änderung der Elektronenbahnen der Bestandteile in einer kontinuierlichen Deformation besteht und in welchen die Ausbildung eines neuen Quantenzustandes stattfindet, wird sich mitunter bei paramagnetischen Stoffen eindeutig durch Ermittlung der Magnetonenzahl und damit der inneren Quantenzahl entscheiden lassen. Ein charakteristisches Beispiel sei hier genannt: Das stark paramagnetische Ferroion ergibt durch Anlagerung von Cyanionen das diamagnetische komplexe Ferrocyanion. In diesem Fall findet sicherlich die Ausbildung einer neuen Quantenbahn statt.

München, Januar 1924.

# Elastizitätskonstanten und Gittertheorie.

Von **Gustav Heckmann** in Göttingen [1]).

(Eingegangen am 9. Februar 1924.)

Es werden die Klammersymbole der Bornschen Gittertheorie, aus denen sich die elastischen Konstanten der Kristalle ableiten, für Ionengitter berechnet. Dabei werden die Ionen als punktförmige Kraftzentra betrachtet und das einfachste Kraftgesetz zugrunde gelegt: Kraft zweier Partikel aufeinander gleich elektrostatischer Kraft plus einer noch näher zu bestimmenden Abstoßungskraft.

**Einleitung.** Die Statik der Kristallgitter führt in allgemeinen Formeln die elastischen, dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten der Kristalle zurück auf die potentiellen Energien $\varphi_{kk'}(r)$ zweier in der gegenseitigen Entfernung $r$ befindlicher Gitterpartikel der Sorten $k$ und $k'$ aufeinander. Dabei werden die Gitterpartikel (Ionen) als punktförmige Kraftzentren angenommen, die Deformationen der Ionen also vernachlässigt. Über die Zulässigkeit dieser Annahme entscheidet der Erfolg dahin, daß nur die Energie und die Elastizitätskonstanten, und auch diese nur zum Teil, von der Gittertheorie punktförmiger Kraftzentren richtig wiedergegeben werden [2]). Die Elastizitätskonstanten lassen sich durch die Bornschen Klammersymbole $\begin{bmatrix} kk' \\ xy \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} k \\ xyz \end{bmatrix}$, $[xy\bar{x}\bar{y}]$ [Enc. (32)] ausdrücken; diese hängen ab von den noch näher zu bestimmenden Energiefunktionen $\varphi_{kk'}(r)$. Wir machen den Potenzreihenansatz

$$\varphi_{kk'}(r) = \frac{b^{(1)}_{kk'}}{r} + \frac{b^{(2)}_{kk'}}{r^2} + \cdots \tag{1}$$

und führen als erstes Glied der Reihe die Coulombsche elektrostatische Energie ein, setzen also

$$b^{(1)}_{kk'} = e_k e_{k'};$$

dabei ist $e_k$ die Ladung der Partikel von der Sorte $k$. Unter der Einwirkung der Coulombschen Kräfte allein würde das Gitter zusammenstürzen, man muß also noch eine Abstoßungskraft hinzunehmen. Demgemäß spezialisieren wir das Kraftgesetz (1) auf die einfachstmögliche Form:

$$\varphi_{kk'}(r) = \frac{e_k e_{k'}}{r} + \frac{b_{kk'}}{r^n} \qquad (b_{kk'} = b_{k'k}). \tag{2}$$

---

[1]) Aus einer Göttinger Dissertation, für deren Anregung und Förderung ich Herrn Prof. Born meinen herzlichen Dank ausspreche. An Literatur ist in erster Linie zu nennen: W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910 (zitiert KP); M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Encyklopädie der mathemat. Wissensch. V, 25 (zitiert als Enc.). Wir schließen uns in den Bezeichnungen an diesen Artikel an.

[2]) Vgl. über diesen Punkt Enc. § 38; M. Born, Ann. d. Phys. **61**, 101 ff., 1919; M. Born und E. Bormann, Ann. d. Phys. **62**, 232 f., 1920.

Die vorliegende Arbeit hat die Aufgabe, mit diesem speziellen Kraftgesetz die Bornschen Klammersymbole zu berechnen, d. h. Formeln für sie aufzustellen, welche sich unmittelbar numerisch auswerten lassen. Die Klammersymbole sind Gittersummen, zerfallen also gemäß der Zweiteiligkeit des Kraftgesetzes (2) in einen elektrostatischen und einen Abstoßungsanteil:

$$\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}^{(e)} + \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}^{(n)} \quad \text{usw.}$$

Wir kennzeichnen diese durch oben angefügte Indizes $e$ bzw. $n$. Der Abstoßungsexponent $n$ war in allen bisher untersuchten Fällen so groß (etwa 9 bei den Alkalihalogeniden, 5 bei Zinkblende), daß die Abstoßungsanteile der Gittersummen absolut und für direkte numerische Berechnung rasch genug konvergieren. Die elektrostatischen Gittersummen dagegen sind nur bedingt konvergent. Ihre Auswertung gelingt durch besondere Kunstgriffe nach den von Madelung und Ewald [1]) angegebenen Methoden. Die Ewaldsche Methode ist allgemein anwendbar, während die von Madelung der Geometrie des jeweiligen speziellen Gitters angepaßt ist. Wir werden uns zur Berechnung der elektrostatischen Anteile der Ewaldschen Methode bedienen.

§ 1. Die Bedeutung der Klammersymbole. Wir bezeichnen mit $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ die Vektoren der Zelle, mit $\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_s$ die Lagen der Basispartikel und setzen

$$\mathfrak{r}^l = l_1\mathfrak{a}_1 + l_2\mathfrak{a}_2 + l_3\mathfrak{a}_3, \qquad \mathfrak{r}_k^l = \{x_k^l,\ y_k^l,\ z_k^l\} = \mathfrak{r}^l + \mathfrak{r}_k,$$

$$\mathfrak{r}_{kk'} = \mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'}, \qquad \mathfrak{r}_{kk'}^l = \{x_{kk'}^l,\ y_{kk'}^l,\ z_{kk'}^l\} = \mathfrak{r}^l + \mathfrak{r}_{kk'}.$$

(Vgl. zu diesen und allen weiteren hier benutzten Bezeichnungen Enc. § 2.) Die oben erwähnten Klammersymbole sind definiert als gewisse, auf die Volumeneinheit des undeformierten Kristalls bezogene Koeffizienten aus der Entwicklung der Gitterenergie pro Zelle

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{kk'}\sum_{l}{}' \varphi_{kk'}\left(|\mathfrak{r}_{kk'}^l|\right) \tag{3}$$

[Enc. (11)] nach Potenzen einer homogenen Verzerrung. Der Akzent am Summenzeichen zeigt das Fehlen der Glieder $k = k'$, $l = 0$ an. Eine homogene Verzerrung des Gitters erteilt der $k$-ten Partikel in der Zelle $l$ aus ihrer Gleichgewichtslage $\mathfrak{r}_k^l$ die Verrückung $\mathfrak{u}_k^l$ mit den Komponenten

$$\mathfrak{u}_{kx}^l = \mathfrak{u}_{kx} + \sum_y u_{xy}\, y_k^l \tag{4}$$

[1]) E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524 ff., 1918; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253 ff., 1921.

[Enc. (28)]. Die Komponenten der Vektoren $u_k$ und des Tensors $u_{xy}$ sind die Komponenten der homogenen Verzerrung, nach welchen $\Phi$ entwickelt werden soll:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_k \sum_x \frac{\partial \Phi}{\partial u_{kx}} u_{kx} + \sum_{xy} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{xy}} u_{xy} + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{xy} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{kx} \partial u_{k'y}} u_{kx} u_{k'y}$$

$$+ \sum_k \sum_{xyz} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{kx} \partial u_{yz}} u_{kx} u_{yz} + \frac{1}{2} \sum_{xy\bar{x}\bar{y}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{x\bar{x}} \partial u_{y\bar{y}}} u_{x\bar{x}} u_{y\bar{y}} + \cdots \quad (5)$$

Die Glieder dritter Ordnung kommen für unsere Zwecke nicht in Frage; die Hauptrolle spielen die Koeffizienten zweiter Ordnung. In der Kontinuumstheorie der Elastizität sind die Elastizitätskonstanten die Koeffizienten der Glieder zweiter Ordnung in der Entwicklung der potentiellen Energie nach den Deformationsgrößen, auf die Volumeneinheit des undeformierten Kristalls bezogen [1]). Wir beziehen demgemäß die Koeffizienten ebenfalls auf die Volumeneinheit des undeformierten Kristalls, indem wir sie durch das Volumen $\Delta = (a_1 [a_2 a_3])$ der undeformierten Zelle dividieren. Formal läuft das darauf hinaus, daß wir die Energiedichte $U = \frac{1}{\Delta} \cdot \Phi$ unter Konstanthaltung des $\Delta$ im Nenner nach den Komponenten der homogenen Verzerrung entwickeln. Mit den Bezeichnungen von Enc. (29) (31) (31′) lautet diese Entwicklung

$$U = U_0 - \sum_k \sum_x \mathfrak{K}^{(0)}_{kx} u_{kx} - \sum_{xy} K^{(0)}_{xy} u_{xy} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{xy} \begin{bmatrix} kk' \\ xy \end{bmatrix} u_{kx} u_{k'y}$$

$$+ \sum_k \sum_{xyz} \begin{bmatrix} k \\ xyz \end{bmatrix} u_{kx} u_{yz} + \frac{1}{2} \sum_{xy\bar{x}\bar{y}} [xy\bar{x}\bar{y}] u_{x\bar{x}} u_{y\bar{y}} + \cdots \quad (6)$$

Der Vergleich mit (5) ergibt

$$\mathfrak{K}^{(0)}_{kx} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{kx}}, \quad (7\,a)$$

$$K^{(0)}_{xy} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{xy}}, \quad (7\,b)$$

$$\begin{bmatrix} kk' \\ xy \end{bmatrix} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{kx} \partial u_{k'y}}, \quad (7\,c)$$

$$\begin{bmatrix} k \\ xyz \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{kx} \partial u_{yz}}, \quad (7\,d)$$

$$[xy\bar{x}\bar{y}] = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{x\bar{x}} \partial u_{y\bar{y}}}. \quad (7\,e)$$

[1]) KP § 277. Daß die Elastizitätskonstanten tatsächlich auf die Volumeneinheit des undeformierten Kristalls bezogen werden, zeigt z. B. Gleichung (28) KP § 89; dort ist $abc$ das Volumen des undeformierten kleinen Parallelepipeds.

$\Phi$ hängt direkt von den Gittervektoren $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{a}_i$ ab; diese sind jedoch nach der homogenen Verzerrung durch die deformierten Größen

$$\left.\begin{aligned} \tilde{x}_k &= x_k + u_{kx} + \sum_y u_{xy}\, y_k, \\ \tilde{\mathfrak{a}}_{ix} &= \mathfrak{a}_{ix} + \sum_y u_{xy}\, \mathfrak{a}_{iy} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

zu ersetzen, durch deren Vermittlung $\Phi$ von den Verzerrungskomponenten $u_{kx}$, $u_{xy}$ abhängt. Nach Ausführung der Differentiationen sind in (7) die Verzerrungskomponenten gleich Null zu setzen. Die letzten Gleichungen sind mit (4) gleichbedeutend. Es ist für die folgenden Rechnungen bequem, die Gittervektoren $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{a}_i$ durchlaufend als $\mathfrak{r}^{(1)}, \ldots \mathfrak{r}^{(s+3)}$ zu bezeichnen unter Beachtung der Reihenfolge

$$\begin{aligned} &\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_s, \mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3, \\ &\mathfrak{r}^{(1)}, \ldots \mathfrak{r}^{(s)}, \mathfrak{r}^{(s+1)}, \mathfrak{r}^{(s+2)}, \mathfrak{r}^{(s+3)}. \end{aligned} \tag{9}$$

Damit erhält man für die Ableitungen der deformierten Gittervektoren (8) nach den Verzerrungskomponenten

$$\frac{\partial \tilde{x}^{(\lambda)}}{\partial u_{ky}} = \delta_{xy}\, \delta_{k\lambda}, \tag{10a}$$

$$\frac{\partial \tilde{x}^{(\lambda)}}{\partial u_{yz}} = \delta_{xy}\, x^{(\lambda)}, \tag{10b}$$

wo

$$\delta_{xy} = \begin{cases} 1, \text{ wenn } x = y, \\ 0, \text{ wenn } x \neq y. \end{cases}$$

Die zweiten Ableitungen verschwinden. Wir bedienen uns noch des Symbols

$$D_{xy} f = \sum_\lambda \frac{\partial f}{\partial x^{(\lambda)}}\, y^{(\lambda)}; \tag{11}$$

es genügt der Gleichung

$$D_{x\bar{x}} D_{y\bar{y}} f = \sum_{\lambda\lambda'} \frac{\partial^2 f}{\partial x^{(\lambda)} \partial y^{(\lambda')}}\, \bar{x}^{(\lambda)} \bar{y}^{(\lambda')} + \delta_{x\bar{y}} D_{y\bar{x}} f$$

und befolgt die gewöhnlichen Regeln für die Differentiation einer Summe, eines Produktes und einer Funktion von einer Funktion. Auf Grund dieser Eigenschaft erleichtert es die Rechnung wesentlich. Unter Beachtung der allgemeinen Differentiationsformeln

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \sum_u \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \sum_{uv} \frac{\partial^2 f}{\partial u \partial v} \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + \sum_u \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}$$

und der Gleichungen (10) können wir nun die in (7) auftretenden

Differentiationen durch solche nach den Gittervektoren $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{a}_i$ ersetzen und erhalten:

$$\mathfrak{K}^{(0)}_{kx} = -\frac{1}{\Delta}\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, \tag{12a}$$

$$K^{(0)}_{xy} = -\frac{1}{\Delta} D_{xy}\Phi, \tag{12b}$$

$$\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = -\frac{1}{\Delta}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_k \partial y_{k'}}, \tag{12c}$$

$$\begin{bmatrix} k \\ x\,y\,\varepsilon \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} D_{y\varepsilon}\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, \tag{12d}$$

$$[x\,y\,\bar{x}\,\bar{y}] = \frac{1}{\Delta}\left\{D_{x\bar{x}} D_{y\bar{y}}\Phi - \delta_{xy} D_{y\bar{x}}\Phi\right\}. \tag{12e}$$

Nach Ausführung der Differentiationen sind hier die undeformierten Gittervektoren $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{a}_i$ als Argumente einzusetzen.

Die bei jeder Gitterrechnung zu beachtenden Gleichgewichtsbedingungen $\mathfrak{K}^{(0)}_{kx} = 0$, $K^{(0)}_{xy} = 0$ [Enc. (21) und (27)] lauten

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} = 0, \qquad D_{xy}\Phi = 0. \tag{13}$$

§ 2. Hilfsformeln zur Ausführung der Differentiationen. Diese werden zum Teil ohne Erläuterung verständlich sein. Der Übersichtlichkeit halber beweisen wir schon an dieser Stelle einige Hilfsformeln, welche die reziproken Vektoren betreffen und welche wir später bei den Ewaldschen Formeln benutzen werden.

$$\frac{\partial x_{hh'}}{\partial y_k} = \delta_{xy}(\delta_{kh} - \delta_{kh'}), \tag{14a}$$

$$\frac{\partial x_{hh'}}{\partial \mathfrak{a}_{iy}} = 0, \tag{14b}$$

$$\frac{\partial x^l_{hh'}}{\partial y_k} = \delta_{xy}(\delta_{kh} - \delta_{kh'}), \tag{15a}$$

$$\frac{\partial x^l_{hh'}}{\partial \mathfrak{a}_{iy}} = l_i \delta_{xy}, \tag{15b}$$

$$\frac{\partial |\mathfrak{r}^l_{hh'}|^2}{\partial x_k} = 2(\delta_{kh} - \delta_{kh'}) x^l_{hh'}, \tag{16a}$$

$$\frac{\partial |\mathfrak{r}^l_{hh'}|^2}{\partial \mathfrak{a}_{ix}} = 2 l_i x^l_{hh'}, \tag{16b}$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial x_k} = 0, \tag{17a}$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \mathfrak{a}_{ix}} = \Delta\, \mathfrak{b}_{ix}. \tag{17b}$$

Dabei sind die zu den $a_i$ reziproken Vektoren

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{1}{\Delta}[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3] \qquad \text{und zyklische Vert.} \tag{18}$$

eingeführt. Für die zweiten Ableitungen von $\Delta$ führen wir eine besondere Bezeichnung ein:

$$a_{ijxy} = \frac{\partial^2 \Delta}{\partial a_{ix} \partial a_{jy}} = \frac{\partial}{\partial a_{jy}} (\Delta b_{ix}).$$

Man sieht leicht ein, daß

$$a_{ij\bar{x}\bar{y}} = \begin{cases} 0, \text{ wenn } i = j \text{ oder } \bar{x} = \bar{y}; \\ (-1)^{\varrho+\sigma} a_{k\bar{z}}, \text{ wenn } i \neq j \text{ und } \bar{x} \neq \bar{y}; \end{cases} \tag{19}$$

dabei ist im zweiten Falle $k$ der von $i$ und $j$ verschiedene dritte Index und $\bar{z}$ der von $\bar{x}$ und $\bar{y}$ verschiedene dritte Index; $\varrho$ ist die Anzahl der Inversionen (Derangements) in der Permutation $ijk$ der Grundanordnung 123; $\sigma$ die Anzahl der Inversionen in der Permutation $xy\bar{z}$ der Grundanordnung $xyz$. Es gelten die Gleichungen

$$a_{ijxy} = -a_{jixy} = -a_{ijyx} = a_{jiyx}.$$

Nun erhalten wir für die Ableitungen der reziproken Vektoren

$$b_{ix} = \frac{1}{\Delta} \cdot (\Delta b_{ix})$$

und des Fahrstrahls im reziproken Gitter

$$\mathfrak{q}^l = 2\pi \sum_i l_i \mathfrak{b}_i \tag{20}$$

[Enc. (415)] folgende Werte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial b_{ix}}{\partial a_{jy}} &= -b_{ix} b_{jy} + \frac{1}{\Delta} a_{ijxy}, \\ \frac{\partial q_x^l}{\partial a_{iy}} &= -q_x^l b_{iy} - \frac{2\pi}{\Delta} \sum_j a_{ijxy} l_j, \\ \frac{\partial (\mathfrak{q}^l \tau_{kk'})}{\partial x_k} &= (\delta_{kk} - \delta_{kk'}) q_x^l. \end{aligned} \tag{21}$$

Zur Ausführung der Differentiationen $D_{xy}$ brauchen wir noch einige Summationsformeln. Beachten wir zunächst, daß

$$\begin{vmatrix} \Delta b_{1x} & \Delta b_{1y} & \Delta b_{1z} \\ \Delta b_{2x} & \Delta b_{2y} & \Delta b_{2z} \\ \Delta b_{3x} & \Delta b_{3y} & \Delta b_{3z} \end{vmatrix}$$

die zu der Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{vmatrix}$$

gehörige adjungierte Determinante, d. h. die Determinante der algebraischen Komplemente ist, so erkennen wir die Relationen

$$\sum_i a_{ix} b_{iy} = \delta_{xy}, \tag{22a}$$

$$\sum_x a_{ix} b_{jx} = \delta_{ij}; \tag{22b}$$

(22a) wird gewöhnlich zur Definition der reziproken Vektoren verwandt.

Ferner:
$$\sum_{ij} a_{ijxy} a_{is} l_j = \frac{\Delta}{2\pi} (\delta_{xs} q_y^l - \delta_{ys} q_x^l). \tag{23}$$

Beweis: Für $x = y$ verschwinden beide Seiten der Gleichung; wir können also ohne Beschränkung der Allgemeinheit die zu beweisende Gleichung in der Form

$$\sum_{ij} a_{ijxy} a_{i\bar{s}} l_j = \frac{\Delta}{2\pi} (\delta_{x\bar{s}} q_y^l - \delta_{y\bar{s}} q_x^l) \tag{23'}$$

schreiben. Hier sind im Gegensatz zu (23) die Indizes $x$ und $y$ nicht mehr unbestimmt (Variable), sondern haben ihre eigentliche Bedeutung (Individualzeichen); in der letzten Gleichung ist nur noch $\bar{s}$ variabel. Nach (19) ist nun

$$\sum_{ij} a_{ijxy} a_{i\bar{s}} l_j = l_1 (a_{2x} a_{3\bar{s}} - a_{3x} a_{2\bar{s}}) + l_2 (a_{3x} a_{1\bar{s}} - a_{1x} a_{3\bar{s}}) + l_3 (a_{1x} a_{2\bar{s}} - a_{2x} a_{1\bar{s}});$$

hieraus erkennt man die Richtigkeit von (23') für $\bar{s} = s$. Wir können also o. B. d. A. $\bar{s} = x$ annehmen und haben dann noch zu zeigen:

$$\sum_{ij} a_{ijxy} a_{ix} l_j = \frac{\Delta}{2\pi} q_y^l.$$

Dies folgt aber ohne weiteres aus der vorletzten Gleichung mit Rücksicht auf (18) und (20).

Mit Hilfe von (22) und (23) lassen sich jetzt die Differentiationen $D_{xy}$ ausführen und ergeben:

$$D_{yz} x_{kk'}^l = \delta_{xy} s_{kk'}^l, \tag{24}$$

$$D_{xy} |\mathfrak{r}_{kk'}^l|^2 = 2 x_{kk'}^l y_{kk'}^l, \tag{25}$$

$$D_{xy} \Delta = \delta_{xy} \Delta, \tag{26}$$

$$D_{yz} q_x^l = -\delta_{xz} q_y^l, \tag{27}$$

$$D_{xy} |\mathfrak{q}^l|^2 = -2 q_x^l q_y^l, \tag{28}$$

$$D_{xy} (\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'}) = 0. \tag{29}$$

Die letzte Gleichung trägt wesentlich zur Erleichterung der weiteren Rechnung bei. Zu ihrem Beweise benutzt man zweckmäßig (24) und (27).

Zum Schluß dieser Vorbereitungen merken wir noch folgende leicht einzusehende Beziehung an: Es sei $u(l, h, h')$ eine ungerade Funktion des Zellenindex $l$ und der Basisindizes $h, h'$; d. h.:

$$u(l, h, h') = -u(-l, h', h).$$

Dann ist
$$\sum_{hh'} (\delta_{kh} - \delta_{kh'}) \sum_l u(l, h, h') = 2 \sum_h \sum_l u(l, k, h). \tag{30}$$

§ 3. **Die Abstoßungsanteile der Klammersymbole. Symmetrische Formeln.** Wir berechnen zunächst die Abstoßungsanteile, weil wir die dazu notwendigen Differentiationen wegen des Größe des Abstoßungsexponenten $n$ ohne weitere Vorbereitungen gliedweise ausführen können. Aus (2) und (3) folgt für den Abstoßungsanteil der Gitterenergie pro Zelle:

$$\Phi^{(n)} = \frac{1}{2}\sum_{kk'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{1}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n}}$$

$$= \frac{s}{2}\beta \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{1}{|\mathfrak{r}^{l}|^{n}} + \sum_{k<k'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l} \frac{1}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n}}. \tag{31}$$

Dabei ist $\beta$ das arithmetische Mittel der $b_{kk}$:

$$\beta = \frac{1}{s}\sum_{k} b_{kk}. \tag{32}$$

Unter Benutzung der Hilfsformeln (15), (16), (24), (25), (30) erhält man durch gliedweise Differentiation von $\Phi^{(n)}$ für die Abstoßungsanteile der Koeffizienten (12):

$$\frac{\partial \Phi^{(n)}}{\partial x_k} = -n\sum_{k'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{x_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+2}} = -n\sum_{k' \neq k} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l} \frac{x_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+2}}; \tag{33a}$$

$$D_{xy}\Phi^{(n)} = -\frac{n}{2}\sum_{kk'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{x_{kk'}^{l} y_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+2}}$$

$$= -\frac{ns}{2}\beta \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{x^{l} y^{l}}{|\mathfrak{r}^{l}|^{n+2}} - n\sum_{k<k'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l} \frac{x_{kk'}^{l} y_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+2}}. \tag{33b}$$

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} kk' \\ xy \end{bmatrix}^{(n)} &= -\frac{n}{\Delta}\delta_{xy} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{1}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+2}} \\
&+ \frac{n}{\Delta}\delta_{xy}\delta_{kk'} \sum_{h} b_{kh} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{1}{|\mathfrak{r}_{kh}^{l}|^{n+2}} \\
&+ \frac{n(n+2)}{\Delta} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{x_{kk'}^{l} y_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+4}} \\
&- \frac{n(n+2)}{\Delta}\delta_{kk'} \sum_{h} b_{kh} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{x_{kh}^{l} y_{kh}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kh}^{l}|^{n+4}}, \\
\begin{bmatrix} k \\ xyz \end{bmatrix}^{(n)} &= -\frac{n}{\Delta}\delta_{xy} \sum_{k'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{z_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+2}} \\
&+ \frac{n(n+2)}{\Delta} \sum_{k'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{x_{kk'}^{l} y_{kk'}^{l} z_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+4}}, \\
[xyx\bar{y}]^{(n)} &= -\frac{n}{2\Delta}\delta_{xy} \sum_{kk'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{\bar{x}_{kk'}^{l} \bar{y}_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+2}} \\
&+ \frac{n(n+2)}{2\Delta} \sum_{kk'} b_{kk'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' \frac{x_{kk'}^{l} y_{kk'}^{l} \bar{x}_{kk'}^{l} \bar{y}_{kk'}^{l}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^{l}|^{n+4}}.
\end{aligned} \tag{34}$$

$\begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix}^{(n)}$ ist symmetrisch in $k, k'$ und $x, y$ und genügt der Gleichung

$$\sum_{k'} \begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix}^{(n)} = 0$$

[Enc. (33)], so daß wir dies Symbol nur für $k \neq k'$ zu beachten brauchen. $\begin{bmatrix} k \\ x y z \end{bmatrix}^{(n)}$ und $[x y \bar{x} \bar{y}]^{(n)}$ dagegen besitzen noch nicht die volle Symmetrie in den Koordinatenindizes $x, y, \ldots$ Man kann ihnen diese jedoch unter Benutzung der Gleichgewichtsbedingungen (13) verschaffen. Wie man den Formeln (33) und (34) ohne weiteres ansieht, hat man dazu die Gleichungen (12c) bis (12e) folgendermaßen abzuändern [1]):

$$\begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_k \partial y_{k'}}, \tag{35a}$$

$$\begin{bmatrix} k \\ x y z \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} \left( D_{yz} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} - \delta_{xy} \frac{\partial \Phi}{\partial z_k} \right), \tag{35b}$$

$$[x y \bar{x} \bar{y}] = \frac{1}{\Delta} (D_{x\bar{x}} D_{y\bar{y}} \Phi - \delta_{x\bar{y}} D_{y\bar{x}} \Phi - \delta_{xy} D_{\bar{x}\bar{y}} \Phi). \tag{35c}$$

Wir werden später sehen, daß auch die elektrostatischen Anteile der Klammersymbole in dieser Form alle Symmetrieeigenschaften besitzen. Die Abstoßungsanteile (34) vereinfachen sich zu:

$$\begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix}^{(n)} = -\frac{n}{\Delta} \delta_{xy} b_{kk'} \sum_l \frac{1}{|\mathfrak{r}^l_{kk'}|^{n+2}} + \frac{n(n+2)}{\Delta} b_{kk'} \sum_l \frac{x^l_{kk'} y^l_{kk'}}{|\mathfrak{r}^l_{kk'}|^{n+4}}, \quad (k \neq k'); \tag{36a}$$

$$\begin{bmatrix} k \\ x y z \end{bmatrix}^{(n)} = \frac{n(n+2)}{\Delta} \sum_{k' \neq k} b_{kk'} \sum_l \frac{x^l_{kk'} y^l_{kk'} z^l_{kk'}}{|\mathfrak{r}^l_{kk'}|^{n+4}}; \tag{36b}$$

$$[x y \bar{x} \bar{y}]^{(n)} = \frac{n(n+2)}{2\Delta} \left\{ s \beta \sum_l{}' \frac{x^l y^l \bar{x}^l \bar{y}^l}{|\mathfrak{r}^l|^{n+4}} + 2 \sum_{k<k'} b_{kk'} \sum_l \frac{x^l_{kk'} y^l_{kk'} \bar{x}^l_{kk'} \bar{y}^l_{kk'}}{|\mathfrak{r}^l_{kk'}|^{n+4}} \right\}. \tag{36c}$$

Die Formeln (31), (33) und (36) zeigen, daß nicht alle $\frac{s(s+1)}{2}$ Parameter $b_{kk'}$ der Abstoßungskraft in die Rechnung eingehen, sondern nur die $\frac{s(s-1)}{2} + 1$ Parameter $b_{kk'}$ $(k < k')$ und $\beta$. Der Vergleich der Theorie mit der Erfahrung wird also zwar Aufschluß geben über die Abstoßungskraft, welche das einfache Gitter $k$ als Ganzes von einem

[1]) In derselben Weise sind dieselben Gleichgewichtsbedingungen in den Gleichungen Enc. (32) verwandt, wie man aus Enc. (14), (21'), (26) und (27) erkennt.

anderen einfachen Gitter $k'$ erfährt ($b_{kk'}$, $k \neq k'$), dagegen werden wir nichts Genaues erfahren können über die Abstoßungskräfte zwischen Partikeln, die demselben einfachen Gitter angehören, d. h. über die Parameter $b_{kk}$, sondern nur über deren arithmetisches Mittel. Der Grund liegt in der Grobheit des Ansatzes (2). Deutet man nämlich mit Born die Abstoßungskraft als elektrostatische Abstoßung der äußeren Elektronenhüllen der Ionen, so liegt es nahe, mit verschiedenen Abstoßungsexponenten zu rechnen[1]):

$$n = n_{kk'}.$$

Unsere Formeln sind leicht in dieser Richtung zu verallgemeinern.

§ 4. Die elektrostatischen Anteile der Klammersymbole. Zu deren Berechnung sind alle Vorbereitungen in § 2 getroffen. Die einzige Schwierigkeit liegt in der Kompliziertheit der Formeln. Wir kennzeichnen die elektrostatischen Größen durch einen oben angefügten Index $e$.

Die elektrostatische Gitterenergie pro Zelle ist nach (2) und (3)

$$\Phi^{(e)} = \frac{1}{2} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \mathop{\mathsf{S}'}_{l} \frac{1}{|\mathfrak{r}^l_{kk'}|}.$$

Um diese bedingt konvergente Reihe gliedweise differentiieren zu können, muß man sie zuvor nach der Enc. § 37 V geschilderten Ewaldschen Methode umformen. Man erhält unter Voraussetzung einer neutralen Basis

$$\sum_k e_k = 0: \tag{37}$$

$$\Phi^{(e)} = -\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \sum_k e_k^2 + \frac{2\pi}{\Delta} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \mathop{\mathsf{S}'}_{l} \frac{1}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \mathop{\mathsf{S}'}_{l} \frac{G\left(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l_{kk'}|\right)}{|\mathfrak{r}^l_{kk'}|} \tag{38}$$

[Enc. (435) mit Rücksicht auf (427), (432)]. Dabei ist $\varepsilon$ eine beliebige positive Größe, wie man leicht sieht, von der Dimension einer reziproken Länge; $\mathfrak{q}^l$ der durch (20) definierte Fahrstrahl im reziproken Gitter;

$$G(x) = 1 - F(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx;$$

$F(x)$ die Gaußsche Fehlerfunktion. Die Akzente an den Summenzeichen erinnern an das Fehlen derjenigen Glieder, deren Nenner verschwinden würde. Die Reihen (38) dürfen gliedweise differentiiert werden.

---

[1]) Zur Deutung des Abstoßungsexponenten aus Vorstellungen über den Atombau vgl. M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230 ff., 1918; A. Smekal, ZS. f. Phys. **1**, 309 ff., 1920.

Zur Vorbereitung der Differentiationen $D_{xy}$ merken wir einige Hilfsformeln an. Mit Rücksicht auf (26) bis (29) ist zunächst:

$$D_{x\bar{x}}\left\{\frac{1}{\Delta}\frac{(\mathfrak{q}_y^l)^\alpha(\mathfrak{q}_{\bar{y}}^l)^\beta}{|\mathfrak{q}^l|^{2m}}e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2+i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r}_{kk'})}\right\}$$

$$=\frac{1}{2\varepsilon^2\Delta}\frac{\mathfrak{q}_x^l\mathfrak{q}_{\bar{x}}^l(\mathfrak{q}_y^l)^\alpha(\mathfrak{q}_{\bar{y}}^l)^\beta}{|\mathfrak{q}^l|^{2m}}e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2+i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r}_{kk'})}$$

$$-\delta_{x\bar{x}}\frac{1}{\Delta}\frac{(\mathfrak{q}_y^l)^\alpha(\mathfrak{q}_{\bar{y}}^l)^\beta}{|\mathfrak{q}^l|^{2m}}e^{\cdots}-\delta_{\bar{x}y}\frac{\alpha}{\Delta}\frac{\mathfrak{q}_x^l(\mathfrak{q}_y^l)^{\alpha-1}(\mathfrak{q}_{\bar{y}}^l)^\beta}{|\mathfrak{q}^l|^{2m}}e^{\cdots}$$

$$-\delta_{\bar{x}\bar{y}}\frac{\beta}{\Delta}\frac{\mathfrak{q}_x^l(\mathfrak{q}_y^l)^\alpha(\mathfrak{q}_{\bar{y}}^l)^{\beta-1}}{|\mathfrak{q}^l|^{2m}}e^{\cdots}+\frac{2m}{\Delta}\frac{\mathfrak{q}_x^l\mathfrak{q}_{\bar{x}}^l(\mathfrak{q}_y^l)^\alpha(\mathfrak{q}_{\bar{y}}^l)^\beta}{|\mathfrak{q}^l|^{2(m+1)}}e^{\cdots}. \tag{39}$$

Ferner mit Rücksicht auf (24) und (25):

$$D_{x\bar{x}}\left\{\frac{(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^{2m}}e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^2}\right\}$$

$$=-2\varepsilon^2\frac{x_{kk'}^l\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^{2m}}e^{\cdots}+\delta_{xy}\alpha\frac{\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^{\alpha-1}(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^{2m}}e^{\cdots}$$

$$+\delta_{x\bar{y}}\beta\frac{\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^{\beta-1}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^{2m}}e^{\cdots}-2m\frac{x_{kk'}^l\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^{2(m+1)}}e^{\cdots}. \tag{40}$$

Schließlich mit Rücksicht auf (24), (25) und

$$G'(x)=-\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2}: \tag{41}$$

$$D_{x\bar{x}}\left\{\frac{(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^m}G(\varepsilon|\mathfrak{r}_{kk'}^l|)\right\}$$

$$=-\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\frac{x_{kk'}^l\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^{m+1}}e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^2}+\delta_{xy}\alpha\frac{\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^{\alpha-1}(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^m}G(\varepsilon|\mathfrak{r}_{kk'}^l|)$$

$$+\delta_{x\bar{y}}\beta\frac{\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^{\beta-1}}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^m}G-m\frac{x_{kk'}^l\bar{x}_{kk'}^l(y_{kk'}^l)^\alpha(\bar{y}_{kk'}^l)^\beta}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^{m+2}}G. \tag{42}$$

Nach diesen Vorbereitungen können wir die elektrostatischen Anteile aller in Frage kommenden Größen hinschreiben. Nämlich nach (16), (21), (30), (38) und (41):

$$\frac{\partial\Phi^{(e)}}{\partial x_k}=\frac{4\pi i}{\Delta}e_k\sum_{k'}e_{k'}\mathop{\mathsf{S}}_{l}{}'\frac{\mathfrak{q}_x^l}{|\mathfrak{q}^l|^2}e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2+i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r}_{kk'})}$$

$$-\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}e_k\sum_{k'}e_{k'}\mathop{\mathsf{S}}_{l}{}'\frac{x_{kk'}^l}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^2}e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^2}$$

$$-e_k\sum_{k'}e_{k'}\mathop{\mathsf{S}}_{l}{}'\frac{x_{kk'}^l}{|\mathfrak{r}_{kk'}^l|^3}G(\varepsilon|\mathfrak{r}_{kk'}^l|). \tag{43}$$

Nach (38), (39) und (42):

$$D_{xy}\Phi^{(e)} = \frac{\pi}{\varepsilon^2 \Delta}\sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l{}' \frac{q_x^l q_y^l}{|q^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$
$$- \delta_{xy}\frac{2\pi}{\Delta}\sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l{}' \frac{1}{|q^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$
$$+ \frac{4\pi}{\Delta}\sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l{}' \frac{q_x^l q_y^l}{|q^l|^4} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$
$$- \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l{}' \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^2} e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}$$
$$- \frac{1}{2}\sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l{}' \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^3} G(\varepsilon |r_{kk'}^l|). \tag{44}$$

Nach (15), (16), (21), (35), (41) und (43) für $k \neq k'$:

$$\begin{bmatrix} kk' \\ xy \end{bmatrix}^{(e)} = -\frac{4\pi}{\Delta^2} e_k e_{k'} \sum_l{}' \frac{q_x^l q_y^l}{|q^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$
$$+ \frac{4\varepsilon^3}{\Delta\sqrt{\pi}} e_k e_{k'} \sum_l \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^2} e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2} - \delta_{xy}\frac{2\varepsilon}{\Delta\sqrt{\pi}} e_k e_{k'} \sum_l \frac{1}{|r_{kk'}^l|^2} e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}$$
$$+ \frac{6\varepsilon}{\Delta\sqrt{\pi}} e_k e_{k'} \sum_l \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^4} e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2} - \delta_{xy}\frac{1}{\Delta} e_k e_{k'} \sum_l \frac{1}{|r_{kk'}^l|^3} G(\varepsilon |r_{kk'}^l|)$$
$$+ \frac{3}{\Delta} e_k e_{k'} \sum_l \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^5} G(\varepsilon |r_{kk'}^l|). \tag{45}$$

Nach (35), (39), (40), (42) und (43):

$$\begin{bmatrix} k \\ xyz \end{bmatrix}^{(e)} = \frac{2\pi i}{\varepsilon^2 \Delta^2} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_l{}' \frac{q_x^l q_y^l q_z^l}{|q^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$
$$- \frac{4\pi i}{\Delta^2} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_l{}' \frac{\delta_{yz} q_x^l + \delta_{zx} q_y^l + \delta_{xy} q_z^l}{|q^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$
$$+ \frac{8\pi i}{\Delta^2} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_l{}' \frac{q_x^l q_y^l q_z^l}{|q^l|^4} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$
$$+ \frac{4\varepsilon^3}{\Delta\sqrt{\pi}} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_l{}' \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l z_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^2} e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}$$
$$+ \frac{6\varepsilon}{\Delta\sqrt{\pi}} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_l{}' \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l z_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^4} e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}$$
$$+ \frac{3}{\Delta} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_l{}' \frac{x_{kk'}^l y_{kk'}^l z_{kk'}^l}{|r_{kk'}^l|^5} G(\varepsilon |r_{kk'}^l|). \tag{46}$$

Nach (35), (39), (40), (42) und (44):

$$
\begin{aligned}
[x\,y\,\bar{x}\,\bar{y}]^{(e)} = {} & \frac{\pi}{2\,\varepsilon^4\,\Delta^2}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{q_x^l\,q_y^l\,q_{\bar{x}}^l\,q_{\bar{y}}^l}{|\,q^l\,|^2}\,e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\,q^l\,|^2+i(q^l\,r_{kk'})} \\
& -\frac{\pi}{\varepsilon^2\,\Delta^2}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{K(q_x^l\,q_y^l\,q_{\bar{x}}^l\,q_{\bar{y}}^l)}{|\,q^l\,|^2}\,e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\,q^l\,|^2+i(q^l\,r_{kk'})} \\
& +\frac{4\pi}{\varepsilon^2\,\Delta^2}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{q_x^l\,q_y^l\,q_{\bar{x}}^l\,q_{\bar{y}}^l}{|\,q^l\,|^4}\,e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\,q^l\,|^2+i(q^l\,r_{kk'})} \\
& +\frac{2\pi}{\Delta^2}\,s(x\,y\,\bar{x}\,\bar{y})\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{1}{|\,q^l\,|^2}\,e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\,q^l\,|^2+i(q^l\,r_{kk'})} \\
& -\frac{4\pi}{\Delta^2}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{K(q_x^l\,q_y^l\,q_{\bar{x}}^l\,q_{\bar{y}}^l)}{|\,q^l\,|^4}\,e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\,q^l\,|^2+i(q^l\,r_{kk'})} \\
& +\frac{16\pi}{\Delta^2}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{q_x^l\,q_y^l\,q_{\bar{x}}^l\,q_{\bar{y}}^l}{|\,q^l\,|^6}\,e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\,q^l\,|^2+i(q^l\,r_{kk'})} \\
& +\frac{2\,\varepsilon^3}{\Delta\sqrt{\pi}}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{x_{kk'}^l\,y_{kk'}^l\,\bar{x}_{kk'}^l\,\bar{y}_{kk'}^l}{|\,r_{kk'}^l\,|^2}\,e^{-\varepsilon^2\left|\,r_{kk'}^l\,\right|^2} \\
& +\frac{3\,\varepsilon}{\Delta\sqrt{\pi}}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{x_{kk'}^l\,y_{kk'}^l\,\bar{x}_{kk'}^l\,\bar{y}_{kk'}^l}{|\,r_{kk'}^l\,|^4}\,e^{-\varepsilon^2\left|\,r_{kk'}^l\,\right|^2} \\
& +\frac{3}{2\,\Delta}\sum_{kk'} e_k\,e_{k'}\,{\sum_l}'\frac{x_{kk'}^l\,y_{kk'}^l\,\bar{x}_{kk'}^l\,\bar{y}_{kk'}^l}{|\,r_{kk'}^l\,|^5}\,G(\varepsilon\,|\,r_{kk'}^l\,|). \qquad (47)
\end{aligned}
$$

Dabei sind folgende Abkürzungen benutzt:

$$s(x\,y\,\bar{x}\,\bar{y}) = \delta_{x\,y}\delta_{\bar{x}\,\bar{y}} + \delta_{x\,\bar{x}}\delta_{y\,\bar{y}} + \delta_{x\,\bar{y}}\delta_{\bar{x}\,y}; \qquad (48)$$

$$K(x\,y\,\bar{x}\,\bar{y}) = \delta_{x\,y}\,\bar{x}\,\bar{y} + \delta_{x\,\bar{x}}\,y\,\bar{y} + \delta_{x\,\bar{y}}\,\bar{x}\,y + \delta_{\bar{x}\,\bar{y}}\,x\,y + \delta_{y\,\bar{y}}\,x\,\bar{x} + \delta_{\bar{x}\,y}\,x\,\bar{y}. \qquad (49)$$

$s$ ist ein homogenes Polynom nullten, $K$ ein homogenes Polynom zweiten Grades in $x$, $y$, $\bar{x}$, $\bar{y}$. Beide sind in den vier Variablen symmetrisch. Es treten die folgenden vier Typen auf:

$$\left.\begin{aligned} s(x\,x\,x\,x) &= 3, \\ s(x\,x\,x\,y) &= 0, \\ s(x\,x\,y\,y) &= 1, \\ s(x\,x\,y\,z) &= 0; \end{aligned}\right\} \qquad (50)$$

$$\left.\begin{aligned} K(x\,x\,x\,x) &= 6\,x^2, \\ K(x\,x\,x\,y) &= 3\,x\,y, \\ K(x\,x\,y\,y) &= x^2 + y^2, \\ K(x\,x\,y\,z) &= y\,z. \end{aligned}\right\} \qquad (51)$$

§ 5. Kontrollformeln. Die Kompliziertheit der Formeln für die elektrostatischen Anteile der Gittergrößen macht ein Kontrollverfahren wünschenswert. Bei der numerischen Durchführung der Rechnung hat man nach Ewald[1]) die $\varepsilon$-Probe; d. h. die Berechnung einer der elektrostatischen Größen (38), (43) bis (47) muß, für verschiedene Werte von $\varepsilon$ durchgeführt, zu demselben Ergebnis führen. Das analytische Analogon zu dieser numerischen $\varepsilon$-Probe besteht offenbar in der Differentiation der erhaltenen Gleichungen nach $\varepsilon$. Diese ergibt z. B. bei der Energiegleichung (38):

$$0 = -\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_k e_k^2 + \frac{\pi}{\varepsilon^3 \Delta}\sum_{kk'} e_k e_{k'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{a}^l|^2 + i(\mathfrak{a}^l \mathfrak{r}_{kk'})} - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{kk'} e_k e_{k'} \mathop{\mathsf{S}}_{l}{}' e^{-\varepsilon^2 |\mathfrak{r}^l_{kk'}|^2}. \tag{38'}$$

Hier bedeutet der Akzent am ersten Summenzeichen das Fehlen des Gliedes $l = 0$, am zweiten das Fehlen der Glieder $k = k'$, $l = 0$. In der Tat ist diese Gleichung eine Identität, nämlich ein Spezialfall der allgemeinen $\vartheta$-Transformationsformel Enc. (422):

$$\mathop{\mathsf{S}}_{l} e^{-\mathfrak{G}_l^2 + i(\mathfrak{G}_l \mathfrak{B})} = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{(\mathfrak{A}_1 [\mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_3])} \mathop{\mathsf{S}}_{l} e^{-\left(\mathfrak{Q}_l + \frac{1}{2}\mathfrak{B}\right)^2 + 2i(\mathfrak{Q}_l \mathfrak{A})};$$

dabei ist

$$\mathfrak{G}_l = \mathfrak{A} + l_1 \mathfrak{A}_1 + l_2 \mathfrak{A}_2 + l_3 \mathfrak{A}_3,$$

$$\mathfrak{Q}_l = \frac{\pi}{(\mathfrak{A}_1 [\mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_3])} \{l_1 [\mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_3] + l_2 [\mathfrak{A}_3 \mathfrak{A}_1] + l_3 [\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2]\}$$

und die Transformationsformel gilt identisch in den Vektoren $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{A}_2$, $\mathfrak{A}_3$. Setzt man darin

$$\mathfrak{B} = 0, \quad \mathfrak{A} = \varepsilon \mathfrak{r}_{kk'}, \quad \mathfrak{A}_i = \varepsilon \mathfrak{a}_i,$$

multipliziert mit $\frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{\pi}}$, summiert über $k$ und $k'$ und beachtet die Neutralitätsbedingung (37), so ergibt sich (38'); natürlich, denn die Ewaldsche Darstellung der Gitterenergie (38) wurde durch Integration nach $\varepsilon$ aus der $\vartheta$-Transformationsformel gewonnen. Man kann sich also zu jeder Formel $F$, die durch gewisse Operationen aus der Energiegleichung (38) entsteht, eine Kontrollformel $F'$ herstellen, indem man dieselben Operationen auf die Gleichung (38') anwendet. Die Kontrolle besteht dann in der Differentiation von $F$ nach $\varepsilon$;

[1]) Ann. d. Phys. **64**, 253 ff., 1921.

diese muß $F'$ ergeben. Wir stellen hier die Kontrollformeln zu den Gleichungen des vorigen Paragraphen zusammen, indem wir die zur Gleichung ($n$) gehörige Kontrollformel mit ($n'$) numerieren und anmerken, durch welche Operation sie aus (38′) gewonnen wird.

Operation $\frac{\partial}{\partial x_k}$.

$$0 = \frac{2\pi i}{\varepsilon^3 \Delta} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_{l} q_x^l \, e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})} + \frac{4\varepsilon^2}{\sqrt{\pi}} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_{l} x_{kk'}^l e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}. \tag{43′}$$

Operation $D_{xy}$.

$$0 = \frac{\pi}{2\varepsilon^5 \Delta} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_{l} q_x^l q_y^l e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})} - \delta_{xy} \frac{\pi}{\varepsilon^3 \Delta} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_{l} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})} + \frac{2\varepsilon^2}{\sqrt{\pi}} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_{l} x_{kk'}^l y_{kk'}^l e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}. \tag{44′}$$

Operation $-\frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial y_{k'}}$ bei $k \neq k'$.

$$0 = -\frac{2\pi}{\varepsilon^3 \Delta^2} e_k e_{k'} \sum_{l} q_x^l q_y^l e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})} - \frac{8\varepsilon^4}{\Delta \sqrt{\pi}} e_k e_{k'} \sum_{l} x_{kk'}^l y_{kk'}^l e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2} + \delta_{xy} \frac{4\varepsilon^2}{\Delta \sqrt{\pi}} e_k e_{k'} \sum_{l} e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}. \tag{45′}$$

Operation $\frac{1}{\Delta}\left(D_{yz} \frac{\partial}{\partial x_k} - \delta_{xy} \frac{\partial}{\partial z_k}\right)$.

$$0 = \frac{\pi i}{\varepsilon^5 \Delta^2} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_{l} q_x^l q_y^l q_z^l e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})} - \frac{2\pi i}{\varepsilon^3 \Delta^2} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_{l} (\delta_{yz} q_x^l + \delta_{zx} q_y^l + \delta_{xy} q_z^l) e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})} - \frac{8\varepsilon^4}{\Delta \sqrt{\pi}} e_k \sum_{k'} e_{k'} \sum_{l} x_{kk'}^l y_{kk'}^l z_{kk'}^l e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}. \tag{46′}$$

Operation $\frac{1}{\Delta}(D_{x\bar{x}} D_{y\bar{y}} - \delta_{x\bar{y}} D_{y\bar{x}} - \delta_{x\bar{y}} D_{\bar{x}\bar{y}})$.

$$0 = \frac{\pi}{4\varepsilon^7 \Delta^2} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l q_x^l q_y^l q_x^l q_y^l e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$

$$- \frac{\pi}{2\varepsilon^5 \Delta^2} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l K(q_x^l q_y^l q_x^l q_y^l) e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$

$$+ \frac{\pi}{\varepsilon^3 \Delta^2} s(x y \bar{x} \bar{y}) \sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r_{kk'})}$$

$$- \frac{4\varepsilon^4}{\Delta \sqrt{\pi}} \sum_{kk'} e_k e_{k'} \sum_l x_{kk'}^l y_{kk'}^l \bar{x}_{kk'}^l y_{kk'}^l e^{-\varepsilon^2 |r_{kk'}^l|^2}. \tag{47'}$$

§ 6. **Dimensionslose Formeln. $D$-Gitter.** Um die Formeln in den Dimensionen besser übersehen zu können, empfiehlt es sich, von jeder Größe einen Faktor abzuspalten, der ihre Dimension repräsentiert, während der Rest dimensionslos ist. Dazu setzen wir

$$\Delta = v \cdot \delta^3, \tag{52}$$

wo $\delta$ eine noch verfügbare Längendimension des Gitters und $v$ eine dimensionslose Zahl ist. Weiter, indem wir die dimensionslosen Größen durch die entsprechenden großen Buchstaben bezeichnen:

$$r_{kk'}^l = \delta \cdot \mathfrak{R}_{kk'}^l, \quad \mathfrak{R}_{kk'}^l = \{X_{kk'}^l, Y_{kk'}^l, Z_{kk'}^l\}, \tag{53}$$

$$q^l = \frac{1}{\delta} \cdot \mathfrak{Q}^l, \tag{54}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\delta} \cdot \mathsf{E}, \tag{55}$$

$$e_k = e \cdot E_k \ (e \text{ elektrische Elementarladung}), \tag{56}$$

$$\frac{b_{kk'}}{\delta^{n+1}} = \frac{e^2}{\delta^2} \cdot B_{kk'}, \quad \frac{\beta}{\delta^{n+1}} = \frac{e^2}{\delta} \cdot \mathsf{B}; \tag{57}$$

die dimensionslose Größe $B_{kk'}$ vergleicht die Abstoßungskraft $\frac{b_{kk'}}{\delta^{n+1}}$ mit der Größenordnung $\frac{e^2}{\delta^2}$ der elektrostatischen Kräfte im Gitter. An dimensionslosen „Strukturfaktoren“ treten auf:

$$\left.\begin{aligned} S_{kk'}^l &= E_k E_{k'} e^{i(\mathfrak{Q}^l \mathfrak{R}_{kk'})}, \\ S_k^l &= \sum_{k'} S_{kk'}^l = E_k \sum_{k'} E_{k'} e^{i(\mathfrak{Q}^l \mathfrak{R}_{kk'})}, \\ S^l &= \sum_k S_k^l = \sum_{kk'} E_k E_{k'} e^{i(\mathfrak{Q}^l \mathfrak{R}_{kk'})}. \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

Schließlich führen wir übersichtliche Bezeichnungen ein für die dreierlei Typen von Summen, die in unseren Formeln auftreten.

1. Fouriersche[1]) Summen (mit $F$ bezeichnet). So nennen wir diejenigen elektrostatischen Summen, in denen die reziproken Vektoren auftreten. Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} F_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= \begin{Bmatrix}1\\ i\end{Bmatrix}\sum_l{}' S^l_{kk'}\frac{(\Omega^l_x)^\alpha(\Omega^l_y)^\beta(\Omega^l_z)^\gamma}{|\Omega^l|^m}e^{-\frac{1}{4\mathsf{E}^2}|\Omega^l|^2},\\ F_k\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= \sum_{k'}F_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m} = \begin{Bmatrix}1\\ i\end{Bmatrix}\sum_l{}' S^l_k\frac{(\Omega^l_x)^\alpha(\Omega^l_y)^\beta(\Omega^l_z)^\gamma}{|\Omega^l|^m}e^{-\frac{1}{4\mathsf{E}^2}|\Omega^l|^2},\\ F\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= \sum_k F_k\binom{\alpha\beta\gamma}{m} = \begin{Bmatrix}1\\ i\end{Bmatrix}\sum_l{}' S^l\frac{(\Omega^l_x)^\alpha(\Omega^l_y)^\beta(\Omega^l_z)^\gamma}{|\Omega^l|^m}e^{-\frac{1}{4\mathsf{E}^2}|\Omega^l|^2}. \end{aligned}\right\} \quad (59)$$

Dabei steht vor dem Summenzeichen der Faktor 1 bzw. $i$ je nachdem $\alpha+\beta+\gamma$ gerade oder ungerade ist. Der Akzent am Summenzeichen erinnert an das Fehlen des Gliedes $l=0$. Die Summen sind reell. Hier und in den folgenden Formeln sind die Koordinatenindizes $x$, $y$, $z$ nicht Variable, sondern Individualzeichen.

2. D'Alembertsche[1]) Summen (mit $D$ bezeichnet). Das sind diejenigen elektrostatischen Summen, in denen die gewöhnlichen Gittervektoren $\mathfrak{R}^l_k$ auftreten. Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} D_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= E_k E_{k'}\sum_l{}'\frac{(X^l_{kk'})^\alpha(Y^l_{kk'})^\beta(Z^l_{kk'})^\gamma}{|R^l_{kk'}|^m}\begin{cases}e^{-\mathsf{E}^2|\mathfrak{R}^l_{kk'}|^2}\\ G(\mathsf{E}|\mathfrak{R}^l_{kk'}|)\end{cases},\\ D_k\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= \sum_{k'}D_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m},\\ D\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= \sum_k D_k\binom{\alpha\beta\gamma}{m}; \end{aligned}\right\} \quad (60)$$

dabei steht in dem Summengliede der Faktor $e^{\cdots}$ oder $G$, je nachdem $m$ gerade oder ungerade ist. Der Akzent am Summenzeichen erinnert an das Fehlen der Glieder $k=k'$, $l=0$.

Die Summen $F$ und $D$ hängen außer von den ganzzahligen Argumenten $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $m$ noch von $\mathsf{E}$ ab, was wir nötigenfalls durch $F(\ )_\mathsf{E}$, $D(\ )_\mathsf{E}$ andeuten. Es ist:

$$\frac{d}{d\mathsf{E}}F_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m}_\mathsf{E} = \frac{1}{2\mathsf{E}^3}F_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m-2}_\mathsf{E}, \quad (61\,a)$$

$$\frac{d}{d\mathsf{E}}D_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m}_\mathsf{E} = -2\mathsf{E}\,D_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m-2}_\mathsf{E} \quad (m \text{ gerade}), \quad (61\,b)$$

$$\frac{d}{d\mathsf{E}}D_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m}_\mathsf{E} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}D_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m-1}_\mathsf{E} \quad (m \text{ ungerade}). \quad (61\,c)$$

[1]) Zu den Bezeichnungen „Fouriersche" und „d'Alembertsche" Summen vgl. P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 270, 1921.

3. Abstoßungssummen (mit $N$ bezeichnet):

$$\left.\begin{aligned} N_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= B_{kk'}\sum_l{}' \frac{(X^l_{kk'})^\alpha (Y^l_{kk'})^\beta (Z^l_{kk'})^\gamma}{|\mathfrak{R}^l_{kk'}|^m}, \\ N_k\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= \sum_{k'} N_{kk'}\binom{\alpha\beta\gamma}{m}, \\ N\binom{\alpha\beta\gamma}{m} &= \sum_k N_k\binom{\alpha\beta\gamma}{m}. \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

Der Akzent am Summenzeichen erinnert an das Fehlen der Glieder $k = k'$, $l = 0$.

Der Strukturfaktor $S^l_{kk'}$ geht durch Vertauschung von $l$ mit $-l$ oder von $k$ mit $k'$ in den konjugiert komplexen Wert über. Die Zwei-Indizes-Summen $F_{kk'}$, $D_{kk'}$ und $N_{kk'}$ multiplizieren sich bei Vertauschung von $k$, $k'$ mit $(-1)^{\alpha+\beta+\gamma}$. Also verschwinden die Summen ohne Indizes $F$, $D$ und $N$, wenn $\alpha+\beta+\gamma$ ungerade ist.

Mit diesen Bezeichnungen schreiben sich die Formeln (38), (31) für die Gitterenergie:

$$\Phi^{(e)} = -\frac{e^2}{\delta}\left\{\frac{\mathsf{E}}{\sqrt{\pi}}\sum_k E_k^2 - \frac{2\pi}{v}F\binom{000}{2} - \frac{1}{2}D\binom{000}{1}\right\}, \tag{63 a}$$

$$\Phi^{(n)} = \frac{e^2}{\delta}\cdot\frac{1}{2}N\binom{000}{n}. \tag{63 b}$$

Indem man sich überlegt, wie sich die Summen $F$, $D$, $N$ gegenüber den Differentiationen $\frac{\partial}{\partial X_k}$, $D_{xx}$, $D_{yy}$ verhalten, kann man aus diesen Energieformeln nach (35) unter Benutzung der dimensionslosen Symbolik alle speziellen Klammersymbole, z. B. $\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,x \end{bmatrix}$ oder $[x\,x\,y\,y]$ usw., berechnen (alle Koordinatenindizes sind dabei Individualzeichen!) und gelangt zu speziellen Formeln, welche in den oben abgeleiteten allgemeinen (Koordinatenindizes Variable!) enthalten sind. Wir verzichten jedoch auf diese nochmalige Herleitung und beschränken uns darauf, unsere Formeln auf eine wichtige Klasse regulärer Gitter, die Enc. § 13 definierten $D$-Gitter, zu spezialisieren. Zuvor merken wir einige Hilfsformeln an.

Macht man in der oben angegebenen $\vartheta$-Transformationsformel die angedeuteten Substitutionen für $k \neq k'$ und multipliziert mit $\frac{\mathsf{E}^3}{\sqrt{\pi}} E_k E_{k'}$, so erhält man die Identität

$$\frac{\pi}{v}E_kE_{k'} + \frac{\pi}{v}F_{kk'}\binom{000}{0} - \frac{\mathsf{E}^3}{\sqrt{\pi}}D_{kk'}\binom{000}{0} = 0. \tag{64}$$

Die Gestalt (38′) der $\vartheta$-Transformationsformel lautet in unserer jetzigen Schreibweise:

$$-\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_k E_k^2+\frac{\pi}{v\,\mathsf{E}^3}F\binom{000}{0}-\frac{1}{\sqrt{\pi}}D\binom{000}{0}=0; \tag{65}$$

nach $\mathsf{E}$ differentiiert mit Rücksicht auf (61):

$$\frac{\mathsf{E}}{\sqrt{\pi}}D\binom{000}{-2}=-\frac{\pi}{4\,v\,\mathsf{E}^6}F\binom{000}{-2}+\frac{3\,\pi}{2\,v\,\mathsf{E}^4}F\binom{000}{0}. \tag{66}$$

Die Symmetrieeigenschaften der $D$-Gitter haben eine beträchtliche Reduktion der physikalischen Konstanten des Gitters zur Folge. Was die Koeffizienten erster Ordnung anlangt, so ist zunächst

$$\frac{\partial\Phi}{\partial x_k}=0,$$
$$D_{xx}\Phi=D_{yy}\Phi=D_{zz}\Phi,$$
$$D_{yz}\Phi=D_{zx}\Phi=D_{xy}\Phi=0,$$

so daß nur die eine Gleichgewichtsbedingung

$$D_{xx}\Phi=0$$

besteht [1]). Nun ist mit Rücksicht auf (33), (44) und (65):

$$D_{xz}\Phi^{(e)}=-\frac{1}{3}\Phi^{(e)},\quad D_{xx}\Phi^{(n)}=-\frac{n}{3}\Phi^{(n)},$$

und die Gleichgewichtsbedingung für $D$-Gitter lautet demnach:

$$\Phi^{(e)}+n\,\Phi^{(n)}=0. \tag{67}$$

An Koeffizienten zweiter Ordnung treten nach Enc. (84) nur die folgenden Typen auf:

$$D_{k\,k'}=\begin{bmatrix}k\,k'\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}k\,k'\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}k\,k'\\z\,z\end{bmatrix},$$
$$C_k=\begin{bmatrix}k\\x\,y\,z\end{bmatrix},$$
$$A=[x\,x\,x\,x]=[y\,y\,y\,y]=[z\,z\,z\,z],$$
$$B=[y\,y\,z\,z]=[z\,z\,x\,x]=[x\,x\,y\,y].$$

Nach (45) und (64) ergibt sich

$$D^{(e)}_{k\,k'}=\frac{e^2}{\delta^6}\cdot\frac{4\,\pi}{3\,v^2}E_k\,E_{k'} \tag{68a}$$

zunächst für $k\neq k'$. Wegen

$$\sum_{k'}\begin{bmatrix}k\,k'\\x\,y\end{bmatrix}^{(e)}=0$$

[1]) Enc. (81) sind irrtümlich $s$ Gleichgewichtsbedingungen für $D$-Gitter angesetzt, weil das identische Verschwinden der $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ nicht beachtet ist.

und der Neutralitätsbedingung (37) muß diese Relation auch für $k = k'$ zutreffen. Sie ist von Born auf einfacherem Wege abgeleitet worden [Enc. (434)]. Für den Abstoßungsanteil findet man nach (36 a):

$$D^{(n)}_{kk'} = \frac{e^2}{\delta^6} \cdot \frac{n(n-1)}{3v} N_{kk'} \binom{000}{n+2}, \quad (k \neq k'). \tag{68 b}$$

Für die Konstante $C_k$ nach (46) und (36 b):

$$C^{(e)}_k = \frac{e^2}{\delta^5} \Big\{ \frac{2\pi}{\mathsf{E}^3 v^2} F_k \binom{111}{2} + \frac{8\pi}{v^3} F_k \binom{111}{4} + \frac{4\mathsf{E}^3}{v\sqrt{\pi}} D_k \binom{111}{2} + \frac{6\mathsf{E}}{v\sqrt{\pi}} D_k \binom{111}{4} + \frac{3}{v} D_k \binom{111}{5} \Big\}; \tag{69 a}$$

$$C^{(n)}_k = \frac{e^2}{\delta^5} \cdot \frac{n(n+2)}{v} N_k \binom{111}{n+4}. \tag{69 b}$$

Hier läßt sich der elektrostatische Anteil nicht weiter durch Relationen von der Art (64), (65), (66) vereinfachen. Denn derartige Relationen werden entweder durch direkte Spezialisierung oder durch geeignete Differentiationen aus der $\vartheta$-Transformationsformel gewonnen, werden also niemals die Beträge $|\mathfrak{r}^l_{kk'}|$ bzw. $|\mathfrak{q}^l|$ im Nenner enthalten. Um solche Nenner in die Transformationsformel hineinzubekommen, müßte man eine Integration nach $\varepsilon$ ausführen; die dabei auftretende, von $\varepsilon$ unabhängige Integrationskonstante ist aber gerade die zu berechnende Größe, hier $C^{(e)}_k$. In der Sprache der dimensionslosen Symbolik: Die $\vartheta$-Transformation erlaubt die Herleitung gewisser Identitäten zwischen Fourierschen Summen $F\binom{\alpha\beta\gamma}{m}$ und d'Alembertschen Summen $D\binom{\alpha\beta\gamma}{m}$ [z. B. der Gleichungen (64), (65), (66)], jedoch können darin keine positiven Indizes $m$ auftreten.

Es bleiben noch die Vier-Indizes-Symbole $A$ und $B$. Einen besonders einfachen Ausdruck erhält man, wie man den Gleichungen (47) und (36 c) leicht ansieht, für $A + 2B$. Es ist nämlich mit Rücksicht auf (65) und (66):

$$A^{(e)} + 2B^{(e)} = \frac{1}{\Delta} \Phi^{(e)}, \quad A^{(n)} + 2B^{(n)} = \frac{n(n+2)}{3\Delta} \Phi^{(n)},$$

also auf Grund der Gleichgewichtsbedingung (67):

$$\frac{3}{\varkappa} = A + 2B = -\frac{n-1}{3v\delta^3} \Phi^{(e)}; \tag{70}$$

dabei ist die kubische Kompressibilität $\varkappa$ nach Enc. (90) eingeführt. Die Beziehung (70) wird bekanntlich zur Berechnung des Abstoßungsexponenten $n$ aus der gemessenen Kompressibilität benutzt.

Es bleibt noch eine der beiden Konstanten $A$, $B$ zu berechnen, etwa $A$:

$$A^{(c)} = \frac{e^2}{\delta^4}\Big\{\frac{\pi}{2\,\mathsf{E}^4 v^2} F\binom{400}{2} - \frac{2\pi}{\mathsf{E}^2 v^2} F\binom{000}{0} + \frac{4\pi}{\mathsf{E}^2 v^2} F\binom{400}{4} - \frac{2\pi}{v^2} F\binom{000}{2} + \frac{16\pi}{v^2} F\binom{400}{6} + \frac{2\mathsf{E}^3}{v\sqrt{\pi}} D\binom{400}{2} + \frac{3\mathsf{E}}{v\sqrt{\pi}} D\binom{400}{4} + \frac{3}{2v} D\binom{400}{5}\Big\}, \tag{71a}$$

$$A^{(n)} = \frac{e^2}{\delta^4} \cdot \frac{n(n+2)}{2v} N\binom{400}{n+4}. \tag{71b}$$

§ 7. Übergang zu den physikalischen Konstanten des Kristalls. Aus den Klammersymbolen $\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} k \\ x\,y\,z \end{bmatrix}$, $|x\,y\,x\,y|$ lassen sich die physikalischen Konstanten des Kristalls berechnen, wenn man die nicht beobachtbaren „inneren Verrückungen“ $u_k$ aus den Gleichungen eliminiert (Enc. § 8). Diese Elimination läuft darauf hinaus, gewisse Klammersymbole $\begin{Bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{Bmatrix}$ aus den $\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}$, bei $D$-Gittern gewisse Größen $E_{k\,k'}$ aus den $D_{k\,k'}$ zu berechnen. Kennt man die $\begin{Bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{Bmatrix}$, so kann man ohne weiteres die physikalischen Konstanten berechnen. Z. B. die Elastizitätskonstanten Enc. (54) aus Enc. (49 b); die piezoelektrischen Konstanten Enc. (69 b) aus Enc. (67 b); die Dielektrizitätskonstanten Enc. (69 a) aus Enc. (67 a). Die Elimination der inneren Verrückungen für $D$-Gitter, d. h. die Berechnung der $E_{k\,k'}$ aus den $D_{k\,k'}$ ist in meiner oben zitierten Dissertation durchgeführt. Die für die bisher bekannten $D$-Gitter in Frage kommenden Spezialfälle sind Enc. § 13 mitgeteilt. Wir wollen hier die Berechnung der $E_{k\,k'}$ nicht mitteilen. Denn es hat sich herausgestellt, daß gerade diejenigen physikalischen Konstanten des Kristalls, zu deren Berechnung die Elimination der inneren Verrückungen notwendig ist, die also von den $\begin{Bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{Bmatrix}$ abhängen, von der Gittertheorie punktförmiger Kraftzentren in schlechter Übereinstimmung mit der Erfahrung geliefert werden [1]). Es sind dies die dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten sowie diejenigen Elastizitätskonstanten, welche von den Cauchyschen Relationen (Enc. 54′) betroffen werden. Der Grund ist vermutlich in der vernachlässigten Deformierbarkeit der Ionen zu suchen. Es ist

[1]) Vgl. z. B. die Zinkblenderechnung von M. Born und E. Bormann, Ann. d. Phys. **62**, 218 ff, 1920 und die Flußspatrechnung in meiner Dissertation.

plausibel, daß die Deformierbarkeit der Ionen gerade diejenigen physikalischen Konstanten besonders beeinflussen muß, welche mit den inneren Verrückungen zusammenhängen. Denn die inneren Verrückungen treten in der Gittertheorie erst auf, wenn man verschiedene einfache Gitter ineinanderstellt. Wollte man nun die Deformierbarkeit der Ionen berücksichtigen, so müßte man auf irgend eine Weise ihren Aufbau aus verschiedenen Elektronen und Kernen beachten, also den mit der Ineinanderstellung verschiedener einfacher Gitter beschrittenen Weg weiterverfolgen. Erst die Ausbildung der Gittertheorie deformierbarer Ionen wird vielleicht ein näheres Eingehen auf die Elimination der inneren Verrückungen nötig machen.

Schluß: Zusammenfassende Gebrauchsanweisung für Gitterrechnungen. Bei allen Gitterrechnungen sind zuvor die Gleichgewichtsbedingungen (13) durch geeignete Wahl der Abstoßungskoeffizienten $b_{k\,k'}$ des Kraftgesetzes (2) zu befriedigen. Die dazu nötigen Größen findet man in den Formeln (43), (44) und (33). Sodann ergeben sich die gesuchten Klammersymbole aus (45), (46), (47) und (34), die Gitterenergie aus (38) und (31). Die elektrostatischen Formeln (38), (43), (44), (45), (46), (47) differentiiere man zur Kontrolle nach $\varepsilon$ und prüfe, ob sich so die entsprechende, mit Strich versehene Kontrollformel des § 5 ergibt.

Bei $D$-Gittern berechne man den Abstoßungsexponenten $n$ aus (70), die Gitterenergie nach (63), befriedige die eine Gleichgewichtsbedingung (67). Die Klammersymbole werden dann durch die Gleichungen (68), (69) und (71) gegeben.

# Der neue „Hyperbelsatz" der geometrischen Optik.

Von **Stephan Bodócs** in Györ (Ungarn).

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1924.)

I. Dünne Linsen. 1. Die Newtonsche Fundamentalgleichung gibt eine sehr gute Vorstellung von der räumlichen Lage der Linsenbilder. Wir wollen zuerst jenen Fall betrachten, wo die Linse ihre unveränderte Lage behält, der Gegenstand aber in der Richtung der optischen Achse bewegt wird.

Wir legen unseren Betrachtungen ein rechtwinkliges kartesisches Koordinatensystem zugrunde! Sein Anfangspunkt sei der zweite Brennpunkt, seine Abszissenachse die optische Achse unserer Linse, dann gehört zu jeder Gegenstandweite $t$ die Bildweite $k = \frac{f^2}{t}$ und zu jedem $x = k$ die Bildgröße $y = VG = \frac{k}{f} G$, wo (vgl. Fig. 1) $G = AB$ die Größe des Gegenstandes ist. Bei ein und derselben Untersuchung ist aber der Quotient $\frac{G}{f} = c =$ konstant, folglich wird $y = cx$, was die Gleichung einer durch den Anfangspunkt durchgehenden Geraden ist. Im Falle einer Linse von unveränderter räumlicher Lage beschreibt also das Bild eines sich parallel zu der optischen Achse bewegenden Punktes eine gerade Linie, deren Richtungstangente $G/f$ ist.

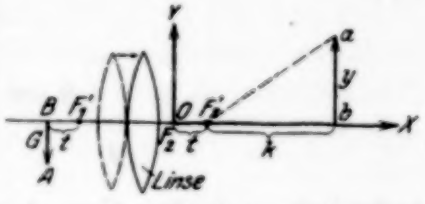



Fig. 1.

Dieser Satz behält seine Gültigkeit auch für negative Gegenstandweiten bzw. für virtuelle Bilder, der Bildraum weist aber eine Diskontinuität auf.

2. Viel interessanter ist der umgekehrte Fall, wo der Gegenstand in Ruhe bleibt, die Linse aber längs ihrer optischen Achse translatorisch bewegt wird.

Der Anfangspunkt unseres Koordinatensystems sei auch jetzt die Lage des zweiten Brennpunktes in dem Moment, wenn der erste Brennpunkt den Gegenstand passiert (Fig. 1). Verschiebt sich die Linse mit dem veränderlichen Werte $t$ in der Richtung des Pfeiles, so wird auch die Gegenstandweite $t$ sein. Die von der jeweiligen Lage $F_2'$ des zweiten Brennpunktes gerechnete Bildweite $k$ ist also

$k = \frac{f^2}{t}$, die zugehörige Vergrößerung $V = \frac{f}{t}$, und das Bild $y = VG$ entsteht in der Entfernung $x = k + t$. Die Koordinaten des Bildpunktes $a$ sind also folgende:

$$\left.\begin{aligned} x = k + t = \frac{f^2}{t} + t, \\ y = VG = \frac{f}{t} G. \end{aligned}\right|$$

Eliminiert man aus diesen Gleichungen den veränderlichen Parameter $t$, so erhalten wir die Gleichung

$$x = f\frac{y^2 + G^2}{yG}$$

oder auf Null reduziert

$$fy^2 - Gxy + fG^2 = 0. \tag{1}$$

Die Determinante dieser quadratischen Gleichung ist

$$A = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{G}{2} & 0 \\ -\frac{G}{2} & f & 0 \\ 0 & 0 & fG^2 \end{vmatrix}$$

Aufgelöst nach den Unterdeterminanten der letzten Zeile

$$A = \underset{A_{31}}{0}\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ -\frac{G}{2} & f \end{vmatrix} - \underset{A_{32}}{0}\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ -\frac{G}{2} & f \end{vmatrix} + fG^2 \begin{vmatrix} 0 & -\frac{G}{2} \\ -\frac{G}{2} & f \end{vmatrix} = -f\frac{G^4}{4}.$$

$$A_{33} = -\frac{G^2}{4}$$

Weil $A \neq 0$, so ist der gesuchte geometrische Ort ein Kegelschnitt, weil $A_{33} = -\frac{G^2}{4} < 0$, so ist er eine Hyperbel, deren Zentrum im Anfangspunkte des Koordinatensystems liegt $\left(x_c = \frac{A_{31}}{A_{33}} = 0,\ y_c = \frac{A_{32}}{A_{33}} = 0\right)$ und deren asymptotische Richtungstangente

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2a_{12}}{a_{11} - a_{22}} = \frac{-G}{-f} = \frac{G}{f}$$

ist. Die charakteristischen Konstanten dieser Hyperbel sind also durch die Gegenstandsgröße und Brennweite vollkommen bestimmt.

Die graphische Darstellung der Linsenbilder bietet eine noch bessere Übersicht über die physikalischen Verhältnisse.

In der Fig. 2 sei $O$ der Anfangspunkt des rechtwinkligen Koordinatensystems $XY$ und zugleich die Lage des zweiten Brennpunktes $F_2$ im Beginn der Linsenbewegung, $AB = G$ sei der unbewegliche Gegenstand.

Der achsenparallele Strahl $AD$ schneidet die Hauptebene der dünnen Linse im Punkte $D$, geht nach der Brechung durch den zweiten

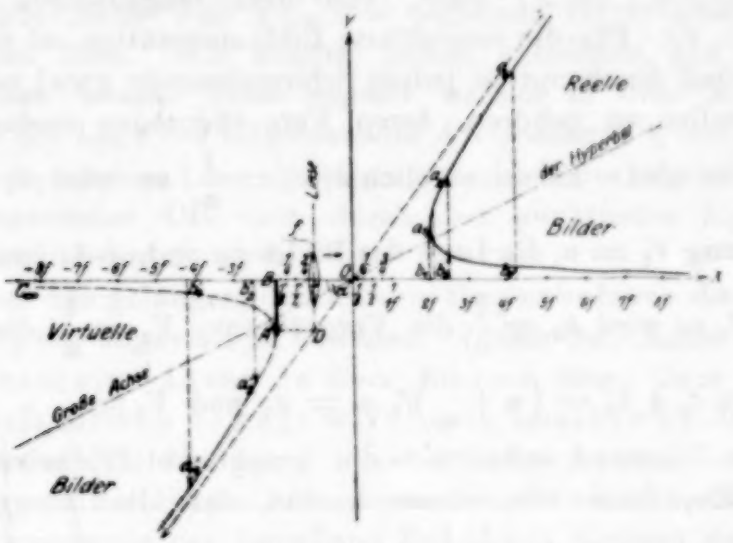



Fig. 2.

Brennpunkt $O = F_2$, demnach ist das unendlich große, reelle Bild in der Richtung $OU$ zu suchen. Verschiebt man die Linse in der Richtung des Pfeiles mit den Werten $t = \left(\frac{1}{r}, \cdots \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1\right)f$, so sind die einzelnen Lagen des zweiten Brennpunktes $x = \left(\frac{1}{r}, \cdots \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1\right)f$, die zugehörigen Bildweiten $k = (r \cdots 8, 4, 2, 1)f$ und die verschiedenen Vergrößerungen $V = (r \cdots 8, 4, 2, 1)$. In der Figur sind die so erhaltenen Punkte der Hyperbel nach der Vergrößerung mit $a_4$, $a_3$, $a_2$, $a_1$ bezeichnet und nähern sich kontinuierlich dem Gegenstande $AB$. Vergrößern wir jetzt die Gegenstandsweite auf $t = (2, 3, 4, \cdots r)f$, so werden die zugehörigen Bildweiten $k = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \cdots \frac{1}{r}\right)f$ und die Vergrößerungen $V = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \cdots \frac{1}{r}\right)$. Wenn die einzelnen Bildgrößen $y$ an richtigen Stellen $x = t + k$ dargestellt sind, werden wir sofort sehen, daß die Bewegungsrichtung der Bildpunkte sich verändert hatte, die verkleinerten Bilder entfernen sich immer mehr von dem Gegenstande. Aus der Formel $x = t + k = t + \frac{f^2}{t}$ können wir leicht

beweisen, daß der Wendepunkt der Bewegungsrichtung bei $t = f$, also bei der Vergrößerung Eins erhalten wird. Der Differentialquotient nach $t$, der Ausdruck $\frac{dx}{dt} = 1 - \frac{f^2}{t^2}$, wird nämlich nur dann $= 0$, wenn $t = f$, womit auch $k = f$ wird. Das dem Gegenstande am nächsten liegende Bild $ab$, dessen Vergrößerung $V = 1$ ist, gehört also zu der Lage $x = f + f = 2f$ oder, von dem Gegenstande gerechnet, $2f + 2f = 4f$. Für die vorgeführte Bildkonstruktion ist sehr charakteristisch, daß überhaupt zu jedem Schirmabstande zwei verschiedene Scharfeinstellungen gehören, deren Vergrößerungen zueinander reziproke Werte sind. Es sei nämlich 1. $t_1 = \frac{f}{n}$, so wird $k_1 = nf$, die Vergrößerung $V_1 = n$, die Lage des Bildes $x_1 = t_1 + k_1 = \left(n + \frac{1}{n}\right) f$. 2. $t_2 = nf$, so wird $k_2 = \frac{f}{n}$, die Vergrößerung $V_2 = \frac{1}{n}$, die Lage des Bildes $x_2 = t_2 + k_2 = \left(n + \frac{1}{n}\right) f$, $x_1 = x_2$ und $V_2 = \frac{1}{V_1}$.

Dieser Umstand erleichtert die graphische Bildkonstruktion in hohem Maße, denn wir wissen bereits, daß die Vergrößerungen $V = (2, 3, 4, \cdots r)$ bzw. $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \cdots \frac{1}{r}\right)$ den Schirmabständen

$$x = \left(2\frac{1}{2}, 3\frac{1}{3}, 4\frac{1}{4}, \cdots, r + \frac{1}{r}\right) f$$

zugehören, und demzufolge kann die Hyperbel spielend leicht konstruiert werden. Übrigens kann die Vergrößerung auch für beliebige Schirmabstände leicht bestimmt werden. Aus der Gleichung (1) wird nämlich nach der Substitution $x = nf$

$$y^2 - nGy = -G^2.$$

Durch Division mit $G^2$ folgt

$$\left(\frac{y}{G}\right)^2 - n\frac{y}{G} = -1$$

oder, in anderer Form,

$$V^2 - nV = -1.$$

Nach $V$ aufgelöst erhalten wir die beiden Wurzeln

$$\left.\begin{aligned} V_1 &= \frac{n}{2} + \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^2 - 1}, \\ V_2 &= \frac{n}{2} - \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^2 - 1}, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

wo

$$V_1 V_2 = +1 \quad \text{oder} \quad V_2 = \frac{1}{V_1}.$$

Wenn die Linse aus der Stellung der Fig. 2 in entgegengesetzter Richtung bewegt wird, so werden die Gegenstandweiten $t$ negativ. In diesem Falle können wir nur von virtuellen Bildern sprechen, deren geometrischer Ort wird durch den negativen Hyperbelast (durch die gestrichelte Linie!) repräsentiert werden. Weil aber die virtuellen Bilder der Sammellinse nur vergrößert sein können, so hat der punktierte Teil $AC_\infty$ des negativen Hyperbelastes keinen physikalischen Sinn. Wir können jedoch annehmen, daß die Konstruktionsdaten unserer Linse negativ werden in dem Moment, in welchem sie die Lage des Gegenstandes $AB$ passieren [1]), dann erhalten wir bei fortgesetzter Linsenbewegung verkleinerte virtuelle Bilder, deren geometrischer Ort eben durch den punktierten Hyperbelteil $AC_\infty$ dargestellt werden wird.

So ist es uns gelungen, den neuen Hyperbelsatz der geometrischen Optik allgemein zu beweisen. Dieser Satz lautet folgendermaßen: Wenn eine Linse in dem Raume längs ihrer optischen Achse translatorisch bewegt wird, dann beschreibt das von der Linse entworfene Bild irgend eines Punktes von fester räumlicher Lage eine Hyperbel, deren charakteristische Konstanten durch die Brennweite der Linse und durch den Abstand des Punktes von der Achse vollkommen bestimmt sind. Dieser Satz ist selbstverständlich nur dann genau, wenn der Objektpunkt nicht weit von der optischen Achse liegt, d. h. die Strahlen nur geringe Neigung zur Achse haben, und wenn man von der sphärischen und chromatischen Abweichung der Linsen absieht. Indessen ist es leicht zu beweisen, daß unser Satz auch für die sogenannten dicken Linsen und selbstverständlich auch für die korrigierten Linsensysteme gültig ist und in didaktischer Hinsicht eine interessante Ergänzung der elementaren Linsentheorie bildet.

II. Dünne Hohlspiegel. Alle Folgerungen, welche sich auf die räumliche Lage der Bilder beziehen, bleiben auch bei den Kugelspiegeln richtig, denn die Newtonsche Fundamentalgleichung ist auch für diese gültig. Der wichtigste Unterschied besteht darin, daß bei den Spiegeln nur ein einziger Brennpunkt vorhanden, ferner die gegenseitige Lage der Bilder gegenüber den Linsen umgekehrt ist. Beim Sammelspiegel z. B. liegen der Gegenstand und sein reelles Bild an ein und derselben Seite des Spiegels, demzufolge bewegt sich das Bild eines Gegenstandes von fester Lage immer in derselben

[1]) Dieser Fall kann realisiert werden, wenn die Konvexlinse mit einer Konkavlinse ausgewechselt wird!

Richtung wie der Spiegel selbst. Der geometrische Ort der Bilder ist auch jetzt eine Hyperbel, deren Achse aber eine ganz andere Lage hat wie im Falle der bewegten Linse.

Es sei in Fig. 3 der Anfangspunkt unseres Koordinatensystems selbst der unbewegliche Gegenstand $AO$, die Gegenstandsweite $OF = t$, so ist die zugehörige Bildweite $k = \frac{f^2}{t}$, die Vergrößerung $V = \frac{f}{t}$ und die Koordinaten des momentanen Bildes werden

$$\left.\begin{aligned} x &= k - t = \frac{f^2}{t} - t. \\ y &= VG = \frac{f}{t} G. \end{aligned}\right|$$

Eliminiert man den veränderlichen Parameter $t$, so erhalten wir die Gleichung

$$fy^2 - Gxy - fG^2 = 0, \tag{3}$$

welche sich von (1) nur im Vorzeichen des absoluten Gliedes unterscheidet. Der geometrische Ort der Bilder ist also in diesem Falle auch eine Hyperbel, deren räumliche Lage in der Fig. 4 dargestellt ist. In dieser ist $O$ ein Punkt des unbeweglichen Gegenstandes $AO = G$, zugleich der Anfangspunkt des rechtwinkligen Koordinatensystems $XY$ und auch die Lage des Brennpunktes am Beginn der Spiegelbewegung. Der achsenparallele Strahl $AD$ schneidet die Hauptebene des Spiegels im Punkt $D$ und geht nach der Reflexion durch den Brennpunkt $F = O$. Das unendlich große reelle Bild ist also in der Richtung $OU$ zu suchen. Verschiebt man den Spiegel in der Richtung des Pfeiles (also nach links!) um den Betrag $t = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1\right)f$, so werden die momentanen Lagen des Brennpunktes $x = -\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1\right)f$, die zugehörigen Bildweiten nach der Newtonschen Fundamentalformel ausgerechnet $k = (4, 2, 1)f$ und die verschiedenen Vergrößerungen $V = (4, 2, 1)$. In Fig. 4 sind die so erhaltenen Punkte der Hyperbel mit $a_4$, $a_3$, $a_2$, $a$ bezeichnet, gehören zu den momentanen Lagen $x = \left(4 - \frac{1}{4}, 2 - \frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{1}\right)f$ und bewegen sich in der Richtung des Spiegels.

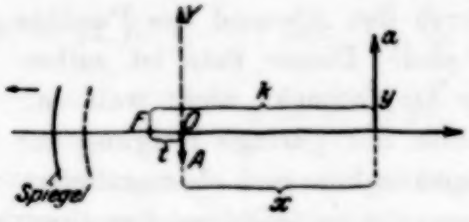


Fig. 3.

Wenn wir diese Konstruktion mit immer mehr wachsenden Werten $t = (2, 3, 4 \cdots r)f$ fortführen, erhalten wir die Bildweiten $k = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} \cdots \frac{1}{r}\right)f$ und die Vergrößerungen $V = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \cdots \frac{1}{r}$. Wenn wir die einzelnen Bilder $y$ an richtigen Stellen $x = k - t$ darstellen, werden wir sofort sehen, daß 1. die Bewegungsrichtung der Bilder bei den Spiegeln unverändert bleibt, 2. jedem Schirmabstande nur eine einzige Scharfeinstellung, also auch eine einzige Vergrößerung gehört. Das ist ein sehr auffallender Unterschied gegenüber den Linsen!

Wenn der Spiegel aus der Stellung nach Fig. 4 in entgegengesetzter Richtung bewegt wird, so werden die Bildweiten $t$ negativ.

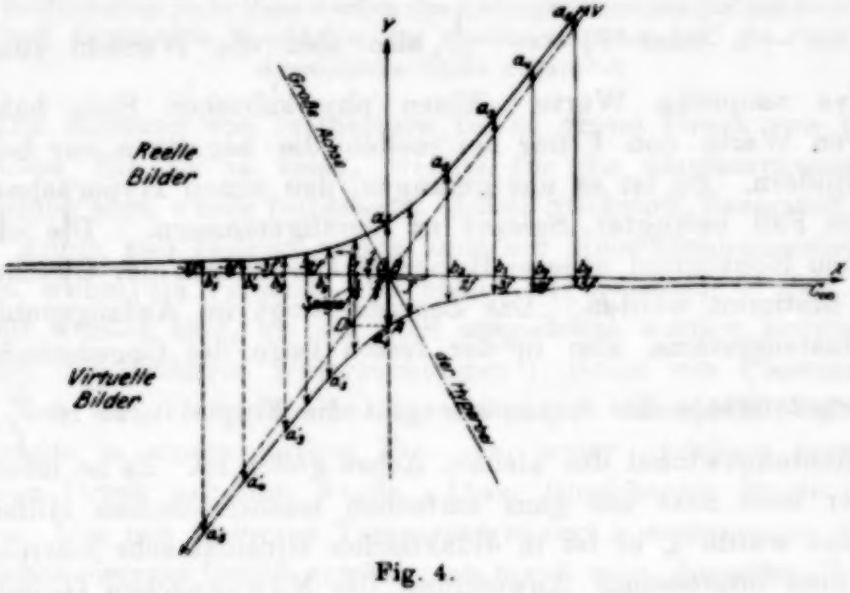



Fig. 4.

In diesem Falle erhalten wir anfänglich vergrößerte virtuelle Bilder, welche den negativen Ast der Hyperbel bis zum Punkte $A$ (gestrichelte Linie!) geben. Von dem Moment aber, in welchem der unendlich dünn angenommene Spiegel die Lage des Gegenstandes $AO$ passiert hatte, wendet er seine konvexe Seite dem Gegenstande zu, wirkt also wie ein Konvexspiegel. So erhalten wir bei weiterer Bewegung des Spiegels verkleinerte virtuelle Bilder, deren geometrischen Ort der punktierte Teil $AC_\infty$ des negativen Hyperbelastes repräsentieren wird.

Die Konstruktion dieser Hyperbel vereinfacht sehr der Umstand, daß die Vergrößerung $V = n$ der momentanen Lage

$$x = k - t = \left(n - \frac{1}{n}\right)f$$

zugehört. Bei den reellen Bildern sind die positiven, bei den virtuellen Bildern die negativen Werte von $n$ maßgebend.

Übrigens kann die Vergrößerung auch für ganz willkürliche Schirmabstände $x = nf$ bestimmt werden, denn aus der Gleichung (3) wird $G^2$ dividiert

$$V^2 - nV = 1. \tag{4}$$

Nach $V$ aufgelöst wird

$$V = \frac{n}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^2 + 1}.$$

Da der Ausdruck $\sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^2 + 1}$ für alle Werte von $n$ reell ist, so hat unsere Hyperbel jetzt keine imaginären Punkte. Außerdem ist $V_1 V_2 = -1$, oder $V_2 = -\frac{1}{V_1}$, also sind die Wurzeln zueinander negative reziproke Werte. Einen physikalischen Sinn haben die positiven Werte von $V$ nur bei reellen, die negativen nur bei virtuellen Bildern. So ist es uns gelungen, den neuen Hyperbelsatz auch für den Fall bewegter Spiegel zu verallgemeinern. Die charakteristischen Konstanten unserer Hyperbel können aus der Gleichung (3) leicht bestimmt werden. Das Zentrum liegt im Anfangspunkte des Koordinatensystems, also in der festen Lage des Gegenstandes, die Richtungstangente der Asymptote gibt die Formel $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{G}{f}$, wo $\alpha$ dem Richtungswinkel der kleinen Achse gleich ist. Es ist interessant, daß der neue Satz mit ganz einfachen mathematischen Hilfsmitteln abgeleitet wurde [1]), er ist in didaktischer Hinsicht sehr lehrreich und bildet eine interessante Anwendung der Newtonschen Grundformel der geometrischen Optik.

Györ (Ungarn).

---

[1]) Dieser „Hyperbelsatz der geometrischen Optik" war schon im Jahre 1919 gefunden und wurde im Kreise der hiesigen Physiker mündlich mitgeteilt. Demnach hat die „Akademie der Wissenschaften" in Budapest meine Priorität dem Herrn Schwarz gegenüber um so mehr festgestellt (in der Sitzung vom 21. November 1920!), als mein Satz viel allgemeiner, nicht nur für optische Linsen, sondern auch für Hohlspiegel gültig ist.

# Über die Isothermen einiger Gase bis 400° und ihre Bedeutung für das Gasthermometer.

Von **L. Holborn** und **J. Otto** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1924.)

**Frühere Messungen der Isothermen von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Argon bis zu dem Druck von 100 Atm., die mit dem Piezometer zwischen 0° und 200° angestellt waren, werden mit einem einfachen eisernen Gefäß größtenteils bis 400° fortgesetzt und noch auf Neon ausgedehnt. Außer den Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten jener Gase werden die Anfangsneigungen der Isothermen und daraus die Korrektion der Gasthermometer auf die thermodynamische Skale abgeleitet.**

Die Messung von Isothermen bis zu einem Druck von 100 Atm. besonders für solche Gase, welche für die Gasthermometrie von Bedeutung sind, wurde fortgesetzt. Außer Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Argon und Helium wurde auch ein Neon-Heliumgemisch beobachtet, wobei die Versuche, die bisher nur zwischen 0° und 200° angestellt worden sind, bis auf 400° ausgedehnt werden konnten.

Zu den früheren Untersuchungen [1]) diente ein Piezometer, bei dem sich das komprimierte Gas in einem Glasgefäß befand, das seinerseits in einem starken Eisenrohr unter gleichem inneren und äußeren Druck gehalten wurde. Diese Einrichtung wurde jetzt verlassen. Um mit kleineren Temperaturbädern auszukommen, wurde ein einfaches eisernes Gefäß gewählt: es besaß etwa denselben Inhalt wie das Glasgefäß und war aus einem Rohr aus Flußeisen hergestellt, das mit aufgeschraubten und verschweißten Endstücken versehen wurde; die Länge betrug 37 cm, der innere Durchmesser 2 cm und die Wandstärke 0,25 cm. Der technische Sekretär Krause, der das Gefäß anfertigte und uns auch bei den Beobachtungen unterstützte, hatte große Sorgfalt darauf verwandt, daß sich die innere Oberfläche bei der Schweißung gut erhielt.

Die Verbindung des Gefäßes mit der übrigen Versuchsanordnung, die sonst nicht geändert wurde, vermittelte anfangs eine Kapillare aus Stahl. Diese hielt jedoch nicht lange vor und wurde bald durch eine aus Platin von 0,05 cm Weite ersetzt. Das Volumen wurde durch eine Auswägung mit Toluol, dessen Dichte mit einem Pykno-

[1]) L. Holborn und H. Schultze, Ann. d. Phys. **47**, 1089, 1915; L. Holborn, ebenda **63**, 674, 1920; L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **10**, 367, 1922.

meter vorher zu 0,866 29 bei 18,4° gemessen war, bestimmt. Es ergab sich $V_0 = 110{,}717\ \text{cm}^3$.

Außerdem wurde das Volumen des Gefäßes noch unter verschiedenen Bedingungen durch die Beobachtungen von Isothermen des Stickstoffs bei 0°, 50° und 100° kontrolliert, wo dieses Gas schon früher mit dem Piezometer gemessen war.

Das eiserne Hochdruckgefäß befand sich bei 150° und 200° in einem Ölbade, bei 300° und 400° in einem Salpeterbade, welche beide durch eine Turbine kräftig gerührt und durch eine Spule elektrisch geheizt wurden. Diese war, isoliert durch Asbestpappe, außen auf den Zylinder aus Eisenblech gewickelt der eine Höhe von 70 cm und eine Weite von 11 oder 12 cm besaß. Der Innenraum war in zwei Teile von gleichem Querschnitt geteilt durch einen zweiten konzentrischen Zylinder $Z$, der oben offen und unten durch das Turbinenrad $T$ abgeschlossen war, welches die Badflüssigkeit im Kreislauf erhielt. Um den inneren Raum möglichst frei zu haben für die Thermometer und das Hochdruckgefäß $G$, war die Achse $A$ der Turbine nicht in der Mitte hochgeführt: bei dem Ölbade lag sie in dem ringförmigen Raum und war unten durch eine Zahnradübersetzung mit der Turbine verbunden, während diese bei dem Salpeterbade (Fig. 1) durch Kröpfung des Innenzylinders auf die Seite gelegt war, so daß die Achse näher an die Wand rückte.

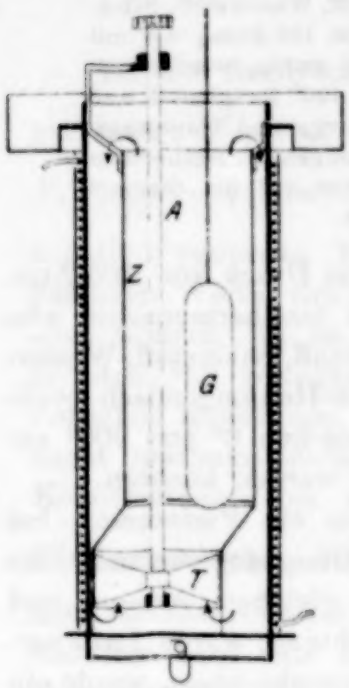


Fig. 1.

Für die Temperatur von 0°, 50° und 100° wurden die früher verwandten Thermostaten benutzt.

1. Stickstoff und Sauerstoff. Die Versuche mit Stickstoff sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher, als Grenzwert für den Ausdehnungskoeffizienten des idealen Gases gilt 0,003 6604. Bei 0° und 100° befand sich das eiserne Gefäß anfangs in dem Mantel des Piezometers, und zwar herrschte bei den mit [1]) bezeichneten Beobachtungen zu beiden Seiten des Eisengefäßes derselbe Druck, bei den mit [2]) bezeichneten war an der Außenseite Atmosphärendruck wie bei allen übrigen, wo sich das Gefäß nicht mehr im Piezometer befand. Diese Änderungen hatten wegen der großen Wandstärke des Gefäßes keinen merklichen Ein-

fluß auf die Messungen. Sie stimmten mit den früheren, welche im Glasgefäß des Piezometers angestellt wurden, bei 100° vollständig überein, während sich bei 0° und 50° aus der jetzt größeren Zahl der Beobachtungen zum Teil etwas abweichende $pv$-Werte ergaben. Sie lassen sich für alle Beobachtungstemperaturen durch quadratische Gleichungen darstellen, deren Koeffizienten Tabelle 2 enthält. Außerdem sind hier noch die $pv$-Werte für runde Werte des Druckes $p$ ausgerechnet. Die geringen Unterschiede zwischen diesen und den früher beobachteten $pv$-Werten liegen in dem Sinne, daß die Übereinstimmung zwischen den für Luft beobachteten Isothermen und den für dieses Gasgemisch aus Stickstoff und Sauerstoff berechneten noch besser geworden ist, wie Tabelle 3 zeigt, die der Tabelle 13 der vorigen Mitteilung [1]) entspricht. Für die Ausdehnung des Gefäßes ist der Ausdruck

$$\left\{1{,}1575\ \frac{t}{100} + 0{,}0530\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\} 10^{-3}$$

zugrunde gelegt, welcher in den Wärmetabellen der Reichsanstalt für Flußeisen angegeben wird. Seine Geltung im vorliegenden Falle wird durch die weitgehende Übereinstimmung der neuen Messungen mit den früher bei 0° und 100° mit dem Glasgefäß angestellten bestätigt.

In Tabelle 4 sind die Koeffizienten der Gleichung

$$pv = (pv)_0\left(1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2}\right)$$

enthalten, sowie die nach dieser Gleichung berechneten $pv$-Werte für runde Werte von $1/v$, ferner ihre Abweichungen von den graphisch aus den Beobachtungen abgeleiteten Zahlen. Die Tabellen 5 und 6 enthalten die mittleren Ausdehnungskoeffizienten und Spannungskoeffizienten des Gases.

2. Helium. Die Tabellen 7 bis 11 enthalten die neuen Ergebnisse für Helium bei 200°, 300° und 400°, die sich an die früheren Messungen von 0°, 50° und 100° anschließen. Schon zwischen 0° und 100° nahm die Neigung der Isothermen mit wachsender Temperatur ab. Diese Erscheinung setzt sich fort oberhalb 100°, wo ebenfalls alle Isothermen geradlinig verlaufen.

3. Neon-Helium-Gemisch und Neon. Die Linde-Gesellschaft in Höllriegelskreuth hatte uns in dankenswerter Weise ein Gasgemisch zur Verfügung gestellt, das größtenteils aus Neon und

[1]) L. Holborn und J. Otto, a. a. O., S. 376.

**Tabelle 1. Stickstoff.**

| Versuch Nr. | $t_h$ Grad | $P_h$ mm Hg | $V_h$ ml | $V'_h$ ml | $t_u$ Grad | $P_u$ mm Hg | $V_u$ ml | $V'_u$ ml | $V''_u$ ml | $pv = P_hV_h/P_uV_u$ beob. | beob.-ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 [1] | 0 | 18 872,0 | 111,044 | 0,329 | 14,76 | 791,021 | 2 672,69 | 110,72 | 78,02 | 0,991 28 | + 0,000 18 |
| 8 [1] | 0 | 19 167,9 | 111,044 | 0,329 | 14,84 | 803,748 | 2 671,99 | 110,72 | 77,99 | 0,991 09 | + 0,000 16 |
| 2 [1] | 0 | 36 509,7 | 111,041 | 0,327 | 14,36 | 791,460 | 5 197,28 | 110,72 | 77,93 | 0,985 57 | − 0,000 05 |
| 7 [1] | 0 | 37 248,0 | 111,041 | 0,327 | 15,70 | 809,717 | 5 183,38 | 110,72 | 77,95 | 0,985 46 | − 0,000 01 |
| 1 [1] | 0 | 37 561,2 | 111,043 | 0,329 | 14,53 | 814,992 | 5 194,85 | 110,72 | 78,36 | 0,985 15 | − 0,000 25 |
| 5 [1] | 0 | 55 886,7 | 111,038 | 0,326 | 15,13 | 757,786 | 8 326,30 | 110,72 | 77,93 | 0,983 52 | − 0,000 01 |
| 6 [1] | 0 | 56 471,7 | 111,038 | 0,326 | 15,20 | 765,942 | 8 324,45 | 110,72 | 77,95 | 0,983 45 | + 0,000 08 |
| 3 [1] | 0 | 74 103,0 | 111,036 | 0,326 | 14,71 | 769,038 | 10 856,46 | 110,72 | 78,03 | 0,985 52 | + 0,000 25 |
| 4 [1] | 0 | 75 015,2 | 111,037 | 0,327 | 14,82 | 778,632 | 10 852,62 | 110,72 | 78,03 | 0,985 71 | + 0,000 26 |
| 10 [2] | 0 | 74 047,0 | 111,042 | 0,325 | 14,77 | 769,184 | 10 854,29 | 110,72 | 77,99 | 0,984 83 | + 0,000 43 |
| 12 [2] | 0 | 74 480,0 | 111,043 | 0,326 | 14,87 | 773,601 | 10 853,60 | 110,72 | 78,15 | 0,985 01 | + 0,000 34 |
| 11 [2] | 0 | 74 641,7 | 111,042 | 0,325 | 15,04 | 775,677 | 10 844,37 | 110,72 | 77,98 | 0,985 33 | − 0,000 03 |
| 30 | 0 | 37 020,3 | 111,044 | 0,327 | 14,02 | 801,987 | 5 203,48 | 110,72 | 78,19 | 0,985 09 | − 0,000 42 |
| 31 | 0 | 37 333,9 | 111,043 | 0,326 | 14,07 | 808,983 | 5 202,49 | 110,72 | 78,06 | 0,985 02 | − 0,000 43 |
| 29 | 0 | 74 551,4 | 111,041 | 0,324 | 14,13 | 772,437 | 10 877,96 | 110,72 | 78,04 | 0,985 21 | − 0,000 15 |
| 28 | 0 | 74 749,8 | 111,041 | 0,324 | 14,40 | 775,185 | 10 867,99 | 110,72 | 78,04 | 0,985 23 | − 0,000 17 |
| 33 | $50{,}07_7$ | 38 308,7 | 111,294 | 0,390 | 14,99 | 693,929 | 5 168,70 | 93,72 | 77,65 | 1,188 70 | + 0,000 03 |
| 32 | $50{,}09_1$ | 38 634,0 | 111,290 | 0,392 | 14,82 | 699,413 | 5 171,93 | 93,70 | 77,93 | 1,188 61 | − 0,000 15 |
| 34 | $49.92_0$ | 73 984,4 | 111,359 | 0,393 | 15,36 | 824,514 | 8 303,12 | 93,74 | 77,62 | 1,203 44 | − 0,000 10 |
| 17 [1] | $100{,}13_0$ | 14 703,9 | 111,559 | 0,451 | 14,33 | 815,973 | 1 464,31 | 81,28 | 77,98 | 1,372 87 | − 0,000 07 |
| 19 [1] | $99{,}64_9$ | 14 776,6 | 111,708 | 0,452 | 14,13 | 820,682 | 1 465,38 | 81,38 | 78,04 | 1,372 57 | − 0,000 27 |
| 13 [1] | $100{,}15_8$ | 38 514,4 | 111,552 | 0,457 | 14,87 | 601,212 | 5 158,17 | 81,28 | 77,82 | 1,385 41 | + 0,000 03 |
| 14 [1] | $100{,}26_1$ | 39 182,4 | 111,520 | 0,458 | 14,93 | 611,442 | 5 157,39 | 81,26 | 78,05 | 1,385 67 | + 0,000 12 |
| 18 [1] | $100{,}00_1$ | 56 485,5 | 111,606 | 0,462 | 14,21 | 696,857 | 6 475,34 | 81,28 | 77,99 | 1,397 07 | + 0,000 17 |
| 20 [1] | $99{,}74_5$ | 57 048,1 | 111,691 | 0,462 | 14,15 | 703,815 | 6 476,74 | 81,33 | 77,99 | 1,397 80 | + 0,000 16 |
| 16 [1] | $99{,}75_7$ | 74 341,2 | 111,693 | 0,468 | 15,05 | 709,270 | 8 298,74 | 81,32 | 77,81 | 1,410 69 | − 0,000 35 |
| 25 [1] | $99{,}78_3$ | 74 412,7 | 111,681 | 0,464 | 14,43 | 708,368 | 8 316,19 | 81,32 | 77,81 | 1,410 73 | − 0,000 37 |
| 15 [1] | $100{,}04_8$ | 75 011,5 | 111,590 | 0,464 | 14,96 | 714,561 | 8 301,21 | 81,27 | 77,77 | 1,411 15 | − 0,000 45 |
| 22 [2] | $99{,}90_6$ | 74 149,7 | 111,647 | 0,466 | 14,04 | 704,941 | 8 327,38 | 81,29 | 78,03 | 1,410 25 | − 0,000 63 |
| 21 [2] | $99{,}50_3$ | 74 333,9 | 111,781 | 0,466 | 13,89 | 706,588 | 8 331,74 | 81,42 | 78,04 | 1,411 45 | + 0,000 32 |
| 24 [2] | $99{,}59_5$ | 74 342,3 | 111,752 | 0,465 | 14,10 | 707,178 | 8 325,61 | 81,36 | 77,87 | 1,411 06 | + 0,000 02 |
| 23 [2] | $99{,}14_8$ | 74 805,2 | 111,906 | 0,466 | 14,08 | 712,116 | 8 326,47 | 81,46 | 78,02 | 1,411 80 | + 0,000 37 |
| 26 | $100{,}27_2$ | 74 378,2 | 111,523 | 0,466 | 14,21 | 706,308 | 8 322,42 | 81,21 | 77,95 | 1,411 03 | + 0,000 04 |
| 27 | $100{,}33_2$ | 74 926,6 | 111,492 | 0,466 | 14,16 | 711,064 | 8 323,94 | 81,20 | 78,03 | 1,411 50 | − 0,000 03 |
| 44 | $150{,}30_6$ | 15 855,0 | 111,638 | 0,484 | 16,16 | 800,269 | 1 416,79 | 71,70 | 48,26 | 1,561 12 | − 0,000 12 |
| 46 | $149{,}78_3$ | 15 790,8 | 111,783 | 0,487 | 14,63 | 793,957 | 1 423,94 | 71,78 | 48,50 | 1,561 32 | + 0,000 13 |
| 43 | $150{,}10_0$ | 37 902,4 | 111,701 | 0,492 | 16,34 | 685,027 | 3 915,27 | 71,76 | 77,60 | 1,578 54 | − 0,000 16 |
| 45 | $149{,}74_5$ | 38 377,8 | 111,804 | 0,495 | 14,51 | 689,738 | 3 939,51 | 71,84 | 77,98 | 1,579 14 | + 0,000 04 |
| 47 | $149{,}45_5$ | 56 587,2 | 111,897 | 0,502 | 15,02 | 771,074 | 5 146,83 | 71,83 | 77,89 | 1,595 51 | + 0,000 38 |
| 50 | $149{,}91_0$ | 57 482,9 | 111,765 | 0,502 | 15,30 | 782,958 | 5 141,96 | 71,75 | 77,87 | 1,595 80 | − 0,000 15 |
| 48 | $150{,}04_5$ | 74 298,7 | 111,731 | 0,507 | 15,12 | 798,932 | 6 446,29 | 71,75 | 77,88 | 1,611 89 | − 0,000 19 |
| 49 | $150{,}02_6$ | 74 778,3 | 111,736 | 0,506 | 15,24 | 804,301 | 6 443,65 | 71,72 | 77,86 | 1,612 20 | − 0,000 36 |
| 42 | $200{,}27_8$ | 17 591,1 | 111,928 | 0,542 | 16,91 | 800,552 | 1 405,80 | 64,25 | 48,07 | 1,749 52 | − 0,000 27 |
| 41 | $200{,}17_9$ | 17 791,6 | 111,951 | 0,541 | 16,84 | 809,575 | 1 406,18 | 64,32 | 48,06 | 1,749 63 | + 0,000 01 |
| 35 | $199{,}79_7$ | 37 838,4 | 112,053 | 0,548 | 16,09 | 612,718 | 3 910,72 | 64,32 | 77,52 | 1,769 45 | + 0,000 01 |
| 38 | $200{,}03_9$ | 38 658,5 | 111,993 | 0,551 | 16,43 | 626,029 | 3 906,00 | 64,29 | 77,19 | 1,770 55 | + 0,000 27 |
| 36 | $199{,}65_4$ | 56 391,6 | 112,104 | 0,561 | 15,74 | 689,321 | 5 126,08 | 64,36 | 77,31 | 1,789 08 | + 0,000 16 |
| 37 | $200{,}02_4$ | 56 798,5 | 112,008 | 0,560 | 16,06 | 694,346 | 5 120,48 | 64,32 | 77,21 | 1,789 37 | + 0,000 01 |
| 40 | $200{,}27_8$ | 72 264,5 | 111,950 | 0,568 | 16,78 | 699,630 | 6 401,88 | 64,26 | 77,30 | 1,806 23 | − 0,000 21 |
| 39 | $199{,}92_2$ | 73 335,5 | 112,041 | 0,567 | 16,77 | 709,988 | 6 402,19 | 64,31 | 77,28 | 1,807 64 | − 0,000 03 |

[1]) Druck innerhalb und außerhalb des Metallgefäßes gleich (Piezometer).

[2]) Äußerer Druck im Piezometer gleich Atmosphärendruck. Die übrigen Versuche ohne Piezometer (Metallgefäß frei im Thermostaten).

| Versuch Nr. | $t_h$ Grad | $P_h$ mm Hg | $V_h$ ml | $V'_h$ ml | $t_u$ Grad | $P_u$ mm Hg | $V_u$ ml | $V'_u$ ml | $V''_u$ ml | $pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob. | beob-ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57 | 300,43 | 20 044,4 | 112,484 | 0,646 | 17,85 | 763,598 | 1390,34 | 53,25 | 47,82 | 2,123 72 | − 0,000 23 |
| 58 | 300,00 | 20 629,8 | 112,569 | 0,645 | 17,92 | 786,357 | 1390,00 | 53,24 | 47,78 | 2,124 61 | − 0,000 07 |
| 51 | 300,11 | 37 404,3 | 112,566 | 0,664 | 16,68 | 755,203 | 2597,89 | 53,25 | 77,17 | 2,146 07 | + 0,000 32 |
| 56 | 300,29 | 38 204,6 | 112,526 | 0,660 | 17,72 | 773,640 | 2588,90 | 53,26 | 76,91 | 2,146 42 | − 0,000 34 |
| 55 | 300,12 | 56 055,4 | 112,575 | 0,676 | 17,58 | 749,536 | 3880,30 | 53,31 | 76,96 | 2,169 71 | + 0,000 04 |
| 54 | 300,40 | 56 604,1 | 112,511 | 0,671 | 17,48 | 756,012 | 3882,46 | 53,34 | 76,92 | 2,169 74 | − 0,000 64 |
| 53 | 300,08 | 74 307,1 | 112,589 | 0,682 | 17,22 | 749,390 | 5089,53 | 53,18 | 77,00 | 2,193 52 | − 0,000 07 |
| 52 | 300,13 | 74 902,6 | 112,585 | 0,687 | 16,95 | 754,325 | 5094,28 | 53,22 | 77,11 | 2,194 50 | + 0,000 12 |
| 68 | 399,38 | 20 123,3 | 113,285 | 0,753 | 16,32 | 657,993 | 1389,35 | 45,50 | 47,91 | 2,493 67 | − 0,000 02 |
| 70 | 400,02 | 20 574,5 | 113,172 | 0,749 | 16,75 | 672,804 | 1387,42 | 45,58 | 47,79 | 2,494 43 | + 0,000 10 |
| 61 | 400,10 | 39 099,6 | 113,184 | 0,775 | 17,07 | 678,732 | 2586,58 | 45,51 | 77,03 | 2,520 77 | − 0,000 04 |
| 67 | 399,62 | 39 450,2 | 113,276 | 0,783 | 16,61 | 684,049 | 2590,84 | 45,55 | 77,34 | 2,521 50 | + 0,000 19 |
| 69 | 399,95 | 55 576,6 | 113,218 | 0,784 | 16,64 | 636,563 | 3884,20 | 45,57 | 76,82 | 2,544 86 | + 0,000 04 |
| 60 | 400,81 | 56 703,1 | 113,165 | 0,794 | 16,80 | 648,928 | 3882,59 | 45,57 | 77,14 | 2,546 84 | + 0,000 36 |
| 65 | 399,90 | 74 657,9 | 113,245 | 0,801 | 17,36 | 647,077 | 5077,59 | 45,63 | 77,07 | 2,573 25 | + 0,000 07 |
| 66 | 399,79 | 75 138,5 | 113,274 | 0,810 | 17,15 | 650,684 | 5082,95 | 45,58 | 77,18 | 2,573 40 | − 0,000 50 |

## Tabelle 2. Stickstoff.

$$pv = A + Bp + Cp^2.$$

| $t$ | $A$ | $B \cdot 10^3$ | $C \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 60 | − 0,607 16 | 5,405 56 |
| 50 | 1,183 68 | − 0,015 14 | 3,795 92 |
| 100 | 1,366 82 | + 0,360 57 | 3,151 02 |
| 150 | 1,549 96 | + 0,677 17 | 2,138 89 |
| 200 | 1,733 08 | + 0,901 33 | 1,577 78 |
| 300 | 2,099 34 | + 1,212 57 | 0,751 02 |
| 400 | 2,465 58 | + 1,380 86 | 0,808 16 |

| $p$ m Hg | $pv$ 0° | 50° | 100° | 150° | 200° | 300° | 400° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,000 60 | 1,183 68 | 1,366 82 | 1,549 96 | 1,733 08 | 2,099 34 | 2,465 58 |
| 1 | 1,000 00 | 1,183 67 | 1,367 18 | 1,550 64 | 1,733 98 | 2,100 55 | 2,466 96 |
| 5 | 0,997 68 | 1,183 70 | 1,368 70 | 1,553 40 | 1,737 63 | 2,105 42 | 2,472 50 |
| 10 | 0,995 05 | 1,183 91 | 1,370 74 | 1,556 95 | 1,742 25 | 2,111 54 | 2,479 47 |
| 15 | 0,992 69 | 1,184 31 | 1,372 94 | 1,560 60 | 1,746 96 | 2,117 70 | 2,486 48 |
| 20 | 0,990 60 | 1,184 90 | 1,375 29 | 1,564 36 | 1,751 74 | 2,123 89 | 2,493 52 |
| 25 | 0,988 78 | 1,185 67 | 1,377 80 | 1,568 23 | 1,756 60 | 2,130 12 | 2,500 61 |
| 30 | 0,987 23 | 1,186 64 | 1,380 47 | 1,572 20 | 1,761 54 | 2,136 39 | 2,507 73 |
| 35 | 0,985 95 | 1,187 80 | 1,383 30 | 1,576 28 | 1,766 56 | 2,142 70 | 2,514 90 |
| 40 | 0,984 94 | 1,189 15 | 1,386 29 | 1,580 47 | 1,771 66 | 2,149 05 | 2,522 11 |
| 45 | 0,984 20 | 1,190 69 | 1,389 43 | 1,584 77 | 1,776 84 | 2,155 43 | 2,529 36 |
| 50 | 0,983 74 | 1,192 41 | 1,392 73 | 1,589 17 | 1,782 09 | 2,161 85 | 2,536 64 |
| 55 | 0,983 54 | 1,194 33 | 1,396 18 | 1,593 67 | 1,787 43 | 2,168 30 | 2,543 97 |
| 60 | 0,983 61 | 1,196 44 | 1,399 80 | 1,598 29 | 1,792 84 | 2,174 80 | 2,551 34 |
| 65 | 0,983 95 | 1,198 73 | 1,403 57 | 1,603 01 | 1,798 33 | 2,181 33 | 2,558 75 |
| 70 | 0,984 57 | 1,201 22 | 1,407 50 | 1,607 84 | 1,803 90 | 2,187 90 | 2,566 20 |
| 75 | 0,985 45 | 1,203 90 | 1,411 59 | 1,612 78 | 1,809 56 | 2,194 51 | 2,573 69 |

**Tabelle 3. Luft.** $pv = A + Bp + Cp^2$.

| $t$ | $A$ | $B \cdot 10^3$ | $C \cdot 10^6$ | $t$ | $A$ | $B \cdot 10^3$ | $C \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000 80 | — 0,793 33 | 5,2222 | 150° | 1,550 30 | + 0,500 00 | 2,3333 |
| 50 | 1,183 97 | — 0,185 17 | 3,7611 | 200 | 1,733 17 | + 0,723 17 | 1,8167 |
| 100 | 1,367 13 | + 0,209 33 | 3,1000 | | | | |

| $p$ | $pv$ (0°) | | | $pv$ (50°) | | | $pv$ (100°) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m Hg | beob. | ber. | $\Delta \cdot 10^4$ | beob. | ber. | $\Delta \cdot 10^4$ | beob. | ber. | $\Delta \cdot 10^4$ |
| 0 | $1{,}0008_0$ | $1{,}0007_5$ | + 0,5 | $1{,}1840_3$ | $1{,}1839_0$ | + 1,3 | $1{,}3672_6$ | $1{,}3671_2$ | + 1,4 |
| 1 | $1{,}0000_0$ | $1{,}0000_0$ | 0,0 | $1{,}1838_0$ | $1{,}1837_7$ | + 0,3 | $1{,}3674_2$ | $1{,}3673_3$ | + 0,9 |
| 5 | $0{,}9969_4$ | $0{,}9971_1$ | — 1,7 | $1{,}1830_2$ | $1{,}1833_1$ | — 2,9 | $1{,}3681_9$ | $1{,}3683_2$ | — 1,3 |
| 10 | $0{,}9933_8$ | $0{,}9936_7$ | — 2,9 | $1{,}1822_9$ | $1{,}1828_2$ | — 5,3 | $1{,}3693_5$ | $1{,}3696_4$ | — 2,9 |
| 15 | $0{,}9900_9$ | $0{,}9904_2$ | — 3,3 | $1{,}1818_5$ | $1{,}1824_4$ | — 5,9 | $1{,}3707_5$ | $1{,}3711_2$ | — 3,7 |
| 20 | $0{,}9870_2$ | $0{,}9873_7$ | — 3,5 | $1{,}1816_2$ | $1{,}1821_4$ | — 5,2 | $1{,}3723_8$ | $1{,}3726_8$ | — 3,0 |
| 25 | $0{,}9842_3$ | $0{,}9845_4$ | — 3,1 | $1{,}1816_3$ | $1{,}1820_5$ | — 4,2 | $1{,}3742_0$ | $1{,}3745_1$ | — 3,1 |
| 30 | $0{,}9816_7$ | $0{,}9819_7$ | — 2,8 | $1{,}1818_2$ | $1{,}1821_5$ | — 3,3 | $1{,}3761_8$ | $1{,}3764_0$ | — 2,2 |
| 35 | $0{,}9793_3$ | $0{,}9795_8$ | — 2,5 | $1{,}1821_9$ | $1{,}1823_9$ | — 2,0 | $1{,}3783_2$ | $1{,}3784_3$ | — 1,1 |
| 40 | $0{,}9773_0$ | $0{,}9774_5$ | — 1,5 | $1{,}1827_0$ | $1{,}1828_0$ | — 1,0 | $1{,}3805_8$ | $1{,}3806_1$ | — 0,3 |
| 45 | $0{,}9755_3$ | $0{,}9756_9$ | — 1,6 | $1{,}1833_5$ | $1{,}1833_8$ | — 0,3 | $1{,}3829_4$ | $1{,}3829_7$ | — 0,3 |
| 50 | $0{,}9740_2$ | $0{,}9742_2$ | — 2,0 | $1{,}1841_9$ | $1{,}1841_8$ | + 0,1 | $1{,}3854_3$ | $1{,}3854_8$ | — 0,5 |
| 55 | $0{,}9728_5$ | $0{,}9729_9$ | — 1,6 | $1{,}1851_9$ | $1{,}1851_9$ | 0,0 | $1{,}3880_4$ | $1{,}3881_8$ | — 1,4 |
| 60 | $0{,}9719_9$ | $0{,}9719_9$ | 0,0 | $1{,}1864_3$ | $1{,}1864_1$ | + 0,2 | $1{,}3908_5$ | $1{,}3910_0$ | — 1,5 |
| 65 | $0{,}9714_4$ | $0{,}9713_1$ | + 1,3 | $1{,}1879_6$ | $1{,}1878_7$ | + 0,9 | $1{,}3938_5$ | $1{,}3939_6$ | — 1,1 |
| 70 | $0{,}9711_6$ | $0{,}9708_3$ | + 3,3 | $1{,}1897_5$ | $1{,}1895_7$ | + 1,8 | $1{,}3970_5$ | $1{,}3969_9$ | + 0,1 |
| 75 | $0{,}9711_8$ | $0{,}9706_1$ | + 5,7 | $1{,}1917_9$ | $1{,}1914_9$ | + 3,0 | $1{,}4002_8$ | $1{,}4001_8$ | + 1,0 |

**Tabelle 4. Stickstoff.** $pv = (pv)_0 \left(1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2}\right)$.

| $t$ | $B' \cdot 10^3$ | $C' \cdot 10^6$ | $t$ | $B' \cdot 10^3$ | $C' \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | — 0,598 99 | 5,263 62 | 200° | + 0,892 78 | 4,147 25 |
| 50 | — 0,021 97 | 4,749 83 | 300 | + 1,207 21 | 3,482 44 |
| 100 | + 0,350 60 | 4,986 72 | 400 | + 1,377 78 | 4,353 33 |
| 150 | + 0,669 05 | 4,306 62 | | | |

| 1 | 0° | | 50° | | 100° | | 150° | | 200° | | 300° | | 400° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ |
| 0 | 1,00060 | 0,0 | 1,18368 | 0,0 | 1,36682 | 0,0 | 1,54996 | 0,0 | 1,73308 | 0,0 | 2,09934 | 0,0 | 2,46558 | 0,0 |
| 1 | 1,00000 | −0,2 | 1,18366 | +0,1 | 1,36731 | +0,1 | 1,55100 | +0,1 | 1,73463 | +0,1 | 2,10188 | +0,1 | 2,46899 | +0,3 |
| 5 | 0,99772 | −0,3 | 1,18369 | +0,3 | 1,36939 | +0,7 | 1,55531 | +0,2 | 1,74100 | +0,7 | 2,11219 | +0,7 | 2,48283 | +0,3 |
| 10 | 0,99511 | −0,4 | 1,18398 | +0,7 | 1,37229 | +0,8 | 1,56100 | +0,3 | 1,74927 | +0,8 | 2,12541 | +0,4 | 2,50062 | 0,0 |
| 15 | 0,99278 | −0,5 | 1,18456 | +0,6 | 1,37554 | +0,7 | 1,56702 | +0,4 | 1,75791 | +0,3 | 2,13900 | 0,0 | 2,51895 | 0,0 |
| 20 | 0,99070 | −0,3 | 1,18541 | +0,5 | 1,37913 | +0,2 | 1,57337 | 0,0 | 1,76690 | 0,0 | 2,15295 | +0,2 | 2,53781 | −0,4 |
| 25 | 0,98889 | −0,3 | 1,18654 | +0,3 | 1,38306 | 0,0 | 1,58006 | −0,3 | 1,77625 | −0,3 | 2,16727 | −0,4 | 2,55721 | −0,1 |
| 30 | 0,98734 | 0,0 | 1,18796 | 0,0 | 1,38733 | −0,5 | 1,58708 | −0,4 | 1,78597 | −0,5 | 2,18195 | 0,0 | 2,57715 | 0,0 |
| 35 | 0,98606 | 0,0 | 1,18966 | −0,4 | 1,39194 | −0,7 | 1,59443 | −0,4 | 1,79604 | −0,5 | 2,19700 | +0,4 | | |
| 40 | 0,98503 | +0,1 | 1,19164 | −0,6 | 1,39689 | −1,3 | 1,60212 | 0,0 | 1,80647 | 0,0 | | | | |
| 45 | 0,98428 | +0,1 | 1,19390 | −0,6 | 1,40219 | −0,3 | 1,61014 | +0,7 | 1,81728 | +0,2 | | | | |
| 50 | 0,98378 | +0,2 | 1,19644 | −0,7 | 1,40782 | 0,0 | | | | | | | | |
| 55 | 0,98355 | +0,1 | 1,19926 | −0,6 | 1,41370 | +1,3 | | | | | | | | |
| 60 | 0,98358 | 0,0 | 1,20236 | 0,0 | | | | | | | | | | |
| 65 | 0,98388 | −0,1 | 1,20574 | +0,6 | | | | | | | | | | |
| 70 | 0,98443 | −0,1 | 1,20941 | +0,9 | | | | | | | | | | |
| 75 | 0,98526 | −0,3 | | | | | | | | | | | | |
| 80 | 0,98634 | −0,2 | | | | | | | | | | | | |

Tabelle 5. Stickstoff.
Mittlerer Ausdehnungskoeffizient.

| $p$ m Hg | $100\,\alpha_{0,50}$ | $100\,\alpha_{0,100}$ | $100\,\alpha_{0,150}$ | $100\,\alpha_{0,200}$ | $100\,\alpha_{0,300}$ | $100\,\alpha_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $0{,}3660_3$ | $0{,}3660_3$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ |
| 1 | $0{,}3673_4$ | $0{,}3671_8$ | $0{,}3670_9$ | $0{,}3669_9$ | $0{,}3668_5$ | $0{,}3667_4$ |
| 5 | $0{,}3729_1$ | $0{,}3718_8$ | $0{,}3713_4$ | $0{,}3708_4$ | $0{,}3701_1$ | $0{,}3695_6$ |
| 10 | $0{,}3796_0$ | $0{,}3775_8$ | $0{,}3764_6$ | $0{,}3754_7$ | $0{,}3740_1$ | $0{,}3729_5$ |
| 15 | $0{,}3860_7$ | $0{,}3830_5$ | $0{,}3814_0$ | $0{,}3799_3$ | $0{,}3777_6$ | $0{,}3761_9$ |
| 20 | $0{,}3922_8$ | $0{,}3883_4$ | $0{,}3861_4$ | $0{,}3841_8$ | $0{,}3813_5$ | $0{,}3793_0$ |
| 25 | $0{,}3982_6$ | $0{,}3934_4$ | $0{,}3906_8$ | $0{,}3882_6$ | $0{,}3847_6$ | $0{,}3822_5$ |
| 30 | $0{,}4039_8$ | $0{,}3983_2$ | $0{,}3950_2$ | $0{,}3921_6$ | $0{,}3880_1$ | $0{,}3850_4$ |
| 35 | $0{,}4094_6$ | $0{,}4030_1$ | $0{,}3991_7$ | $0{,}3958_6$ | $0{,}3910_8$ | $0{,}3876_8$ |
| 40 | $0{,}4146_7$ | $0{,}4074_8$ | $0{,}4030_9$ | $0{,}3993_7$ | $0{,}3939_7$ | $0{,}3901_7$ |
| 45 | $0{,}4196_0$ | $0{,}4117_4$ | $0{,}4068_2$ | $0{,}4026_8$ | $0{,}3966_8$ | $0{,}3924_9$ |
| 50 | $0{,}4242_4$ | $0{,}4157_5$ | $0{,}4102_9$ | $0{,}4057_8$ | $0{,}3991_9$ | $0{,}3946_4$ |
| 55 | $0{,}4286_4$ | $0{,}4195_5$ | $0{,}4135_6$ | $0{,}4086_8$ | $0{,}4015_3$ | $0{,}3966_4$ |
| 60 | $0{,}4327_5$ | $0{,}4231_3$ | $0{,}4166_1$ | $0{,}4113_7$ | $0{,}4036_8$ | $0{,}3984_6$ |
| 65 | $0{,}4365_7$ | $0{,}4264_7$ | $0{,}4194_5$ | $0{,}4138_4$ | $0{,}4056_4$ | $0{,}4001_2$ |
| 70 | $0{,}4400_9$ | $0{,}4295_6$ | $0{,}4220_3$ | $0{,}4160_9$ | $0{,}4074_0$ | $0{,}4016_0$ |
| 75 | $0{,}4433_5$ | $0{,}4324_3$ | $0{,}4243_9$ | $0{,}4181_5$ | $0{,}4089_7$ | $0{,}4029_2$ |

Tabelle 6. Stickstoff.
Mittlerer Spannungskoeffizient.

| $\frac{1}{v}$ | $100\,\beta_{0,50}$ | $100\,\beta_{0,100}$ | $100\,\beta_{0,150}$ | $100\,\beta_{0,200}$ | $100\,\beta_{0,300}$ | $100\,\beta_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $0{,}3660_2$ | $0{,}3660_3$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ |
| 1 | $0{,}3673_2$ | $0{,}3673_1$ | $0{,}3673_3$ | $0{,}3673_2$ | $0{,}3672_9$ | $0{,}3672_5$ |
| 5 | $0{,}3727_9$ | $0{,}3725_2$ | $0{,}3725_8$ | $0{,}3724_9$ | $0{,}3723_4$ | $0{,}3721_3$ |
| 10 | $0{,}3796_0$ | $0{,}3790_4$ | $0{,}3791_1$ | $0{,}3789_4$ | $0{,}3786_3$ | $0{,}3782_3$ |
| 15 | $0{,}3863_5$ | $0{,}3855_4$ | $0{,}3856_1$ | $0{,}3853_4$ | $0{,}3848_4$ | $0{,}3843_2$ |
| 20 | $0{,}3930_8$ | $0{,}3920_7$ | $0{,}3920_9$ | $0{,}3917_5$ | $0{,}3910_5$ | $0{,}3904_0$ |
| 25 | $0{,}3997_5$ | $0{,}3986_0$ | $0{,}3985_4$ | $0{,}3981_1$ | $0{,}3972_4$ | $0{,}3964_8$ |
| 30 | $0{,}4063_8$ | $0{,}4051_2$ | $0{,}4049_5$ | $0{,}4044_4$ | $0{,}4033_0$ | $0{,}4025_5$ |
| 35 | $0{,}4129_6$ | $0{,}4116_1$ | $0{,}4113_1$ | $0{,}4107_2$ | $0{,}4093_5$ | |
| 40 | $0{,}4195_0$ | $0{,}4181_2$ | $0{,}4176_5$ | $0{,}4169_6$ | | |
| 45 | $0{,}4259_3$ | $0{,}4245_8$ | $0{,}4239_0$ | $0{,}4231_6$ | | |
| 50 | $0{,}4323_3$ | $0{,}4310_3$ | | | | |
| 55 | $0{,}4386_4$ | $0{,}4373_5$ | | | | |
| 60 | $0{,}4448_7$ | | | | | |
| 65 | $0{,}4509_8$ | | | | | |
| 70 | $0{,}4570_9$ | | | | | |

Helium bestand. Nachdem durch Überleiten über Kohle, die in flüssiger Luft abgekühlt war, die geringen fremden Bestandteile entfernt waren, ergab die spektroskopische Untersuchung nur noch die Anwesenheit von Helium und Neon. Für die Dichte dieses Gemisches erhielten wir bei drei Wägungen, für welche jedesmal der Wägekolben neu gefüllt wurde, die Werte

0,000 700 86
700 53
701 59

im Mittel 0,000 700 99,

Tabelle 7. Helium.

| Versuch Nr. | $t_h$ Grad | $P_h$ mm Hg | $V_h$ ml | $V_{h'}$ ml | $t_u$ Grad | $P_u$ mm Hg | $V_u$ ml | $V'_u$ ml | $V''_u$ ml | $pv = P_h V_h / P_u V_u$ beobachtet | beob.-berech. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | $199{,}99_1$ | 17553,4 | 111,987 | 0,530 | $15{,}22_5$ | 797,736 | 1414,37 | 64,33 | 48,40 | 1,74224 | − 0,00007 |
| 8 | $199{,}86_8$ | 17811,8 | 112,015 | 0,530 | 15,48 | 810,089 | 1413,20 | 64,41 | 48,31 | 1,74280 | + 0,00032 |
| 1 | $199{,}95_8$ | 38916,7 | 111,992 | 0,528 | 14,90 | 631,486 | 3929,42 | 64,39 | 77,96 | 1,75643 | + 0,00025 |
| 6 | $199{,}77_6$ | 39727,4 | 112,033 | 0,527 | $15{,}17_5$ | 645,320 | 3925,73 | 64,37 | 77,90 | 1,75687 | + 0,00016 |
| 2 | $199{,}96_1$ | 56805,6 | 111,988 | 0,525 | $14{,}95_5$ | 699,642 | 5143,30 | 64,40 | 77,93 | 1,76785 | + 0,00006 |
| 5 | $199{,}97_1$ | 57308,1 | 111,985 | 0,524 | $15{,}11_5$ | 706,143 | 5140,52 | 64,39 | 77,90 | 1,76798 | − 0,00014 |
| 4 | $199{,}90_2$ | 74166,3 | 111,998 | 0,522 | $15{,}11_5$ | 724,871 | 6442,33 | 64,39 | 77,88 | 1,77874 | − 0,00033 |
| 3 | $199{,}91_5$ | 75032,9 | 111,995 | 0,522 | $15{,}03_5$ | 732,851 | 6444,01 | 64,36 | 77,92 | 1,77942 | − 0,00022 |
| 29 | 300,03 | 56776,7 | 112,537 | 0,617 | 17,51 | 771,817 | 3883,43 | 53,29 | 77,12 | 2,13175 | + 0,00013 |
| 28 | 300,12 | 57151,6 | 112,518 | 0,615 | 17,51 | 776,771 | 3883,33 | 53,26 | 77,06 | 2,13173 | − 0,00013 |
| 25 | 400,27 | 20094,9 | 113,104 | 0,723 | 18,65 | 665,637 | 1379,83 | 45,63 | 47,65 | 2,47454 | + 0,00015 |
| 26 | 400,12 | 20675,7 | 113,126 | 0,720 | 18,73 | 685,080 | 1379,43 | 45,62 | 47,62 | 2,47504 | + 0,00031 |
| 20 | 400,05 | 38786,2 | 113,133 | 0,715 | 17,60 | 683,294 | 2583,61 | 45,64 | 76,77 | 2,48560 | + 0,00010 |
| 22 | 400,40 | 39496,1 | 113,079 | 0,719 | 18,09 | 696,433 | 2579,54 | 45,62 | 76,82 | 2,48608 | + 0,00016 |
| 24 | 400,15 | 55917,1 | 113,111 | 0,710 | 18,56 | 656,374 | 3862,09 | 45,60 | 76,64 | 2,49503 | − 0,00065 |
| 27 | 400,27 | 56681,5 | 113,094 | 0,713 | 18,71 | 665,335 | 3860,21 | 45,59 | 76,66 | 2,49591 | − 0,00023 |
| 21 | 399,70 | 74622,3 | 113,181 | 0,706 | 17,88 | 664,051 | 5073,62 | 45,66 | 76,77 | 2,50682 | + 0,00002 |
| 23 | 399,91 | 74677,9 | 113,146 | 0,706 | 18,32 | 665,362 | 5066,02 | 45,58 | 76,67 | 2,50672 | − 0,00012 |
| 18 | 399,40 | 74751,7 | 113,229 | 0,705 | 16,72 | 662,809 | 5076,59 | 45,64 | 76,92 | 2,51714 | + 0,00026 |

Tabelle 8. Helium. $pv = A + Bp$.

| $t$ Grad | $A$ | $B \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 200 | 1,730 91 | 0,649 33 |
| 300 | 2,096 65 | 0,616 00 |
| 400 | 2,462 44 | 0,594 51 |

| $p$ m Hg | $pv$ 200° | 300° | 400° | $p$ m Hg | $pv$ 200° | 300° | 400° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,730 91 | 2,096 65 | 2,462 44 | 40 | 1,756 88 | 2,121 29 | 2,486 22 |
| 1 | 1,731 56 | 2,097 27 | 2,463 03 | 50 | 1,763 38 | 2,127 45 | 2,492 17 |
| 10 | 1,737 40 | 2,102 81 | 2,468 39 | 60 | 1,769 87 | 2,133 61 | 2,498 11 |
| 20 | 1,743 90 | 2,108 97 | 2,474 33 | 70 | 1,776 36 | 2,139 77 | 2,504 06 |
| 30 | 1,750 39 | 2,115 13 | 2,480 28 | 80 | 1,782 86 | 2,145 93 | 2,510 00 |

Tabelle 9. Helium. $pv = (pv)_0\left(1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2}\right)$.

| $t$ Grad | $B' \cdot 10^3$ | $C' \cdot 10^6$ |
|---|---|---|
| 200 | 0,648 94 | 0,440 50 |
| 300 | 0,617 97 | 0,307 33 |
| 400 | 0,601 17 | 0,117 11 |

| $1/v$ | 200° $pv$ | 200° $\Delta \cdot 10^4$ | 300° $pv$ | 300° $\Delta \cdot 10^4$ | 400° $pv$ | 400° $\Delta \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,730 91 | 0,0 | 2,096 65 | 0,0 | 2,462 44 | 0,0 |
| 1 | 1,732 03 | − 0,1 | 2,097 95 | − 0,2 | 2,463 92 | − 0,2 |
| 10 | 1,742 22 | 0,0 | 2,109 67 | − 0,2 | 2,477 26 | + 0,2 |
| 20 | 1,753 68 | 0,0 | 2,122 82 | − 0,1 | 2,492 16 | 0,0 |
| 30 | 1,765 29 | + 0,1 | 2,136 11 | 0,0 | 2,507 11 | 0,0 |
| 40 | 1,777 06 | 0,0 | 2,149 51 | + 0,7 | | |
| 50 | 1,788 98 | − 0,1 | | | | |

Tabelle 10. Helium. Mittlerer Ausdehnungskoeffizient.

| $p$ m Hg | $100\,\alpha_{0,200}$ | $100\,\alpha_{0,300}$ | $100\,\alpha_{0,400}$ | $p$ m Hg | $100\,\alpha_{0,200}$ | $100\,\alpha_{0,300}$ | $100\,\alpha_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $0{,}3660_5$ | $0{,}3660_3$ | $0{,}3660_4$ | 40 | $0{,}3552_5$ | $0{,}3550_9$ | $0{,}3551_4$ |
| 1 | $0{,}3657_8$ | $0{,}3657_6$ | $0{,}3657_6$ | 50 | $0{,}3526_4$ | $0{,}3524_5$ | $0{,}3525_1$ |
| 10 | $0{,}3632_9$ | $0{,}3632_4$ | $0{,}3632_6$ | 60 | $0{,}3500_6$ | $0{,}3498_4$ | $0{,}3499_1$ |
| 20 | $0{,}3605_7$ | $0{,}3604_9$ | $0{,}3605_2$ | 70 | $0{,}3475_2$ | $0{,}3472_6$ | $0{,}3473_5$ |
| 30 | $0{,}3578_9$ | $0{,}3577_7$ | $0{,}3578_0$ | 80 | $0{,}3450_0$ | $0{,}3447_2$ | $0{,}3448_2$ |

Tabelle 11. Helium. Mittlerer Spannungskoeffizient.

| $1/v$ | $100\,\beta_{0,200}$ | $100\,\beta_{0,300}$ | $100\,\beta_{0,400}$ | $1/v$ | $100\,\beta_{0,200}$ | $100\,\beta_{0,300}$ | $100\,\beta_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $0{,}3660_6$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ | 30 | $0{,}3648_2$ | $0{,}3643_2$ | $0{,}3641_2$ |
| 1 | $0{,}3660_2$ | $0{,}3659_8$ | $0{,}3659_8$ | 40 | $0{,}3644_8$ | $0{,}3637_8$ | |
| 10 | $0{,}3656_4$ | $0{,}3654_7$ | $0{,}3654_3$ | 50 | $0{,}3639_9$ | | |
| 20 | $0{,}3652_0$ | $0{,}3648_8$ | $0{,}3947_7$ | | | | |

Tabelle 12. Ne-He-Gemisch.

| Versuch Nr. | $t_h$ Grad | $P_h$ mm Hg | $V_h$ ml | $V'_h$ ml | $t_u$ Grad | $P_u$ mm Hg | $V_u$ ml | $V'_u$ ml | $V''_u$ ml | $pv = P_hV_h/P_uV_u$ beobachtet | beob.-ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0 | 18756,2 | 110,932 | 0,311 | 14,00 | 757,010 | 2714,58 | 110,62 | 78,01 | 1,01251 | + 0,00011 |
| 4 | 0 | 18809,6 | 110,932 | 0,311 | 14,07 | 759,381 | 2713,96 | 110,62 | 77,99 | 1,01245 | + 0,00002 |
| 2 | 0 | 37770,0 | 110,932 | 0,311 | 13,98 | 784,692 | 5206,28 | 110,62 | 78,02 | 1,02560 | − 0,00007 |
| 1 | 0 | 38085,8 | 110,932 | 0,311 | 13,89 | 790,871 | 5207,76 | 110,62 | 77,98 | 1,02580 | − 0,00007 |
| 13 | 0 | 55900,1 | 110,930 | 0,309 | 16,03 | 719,143 | 8305,27 | 110,62 | 77,51 | 1,03823 | − 0,00006 |
| 15 | 0 | 56468,5 | 110,931 | 0,310 | 16,25 | 726,738 | 8299,30 | 110,62 | 77,68 | 1,03858 | − 0,00010 |
| 14 | 0 | 74679,7 | 110,931 | 0,310 | 16,21 | 729,056 | 10806,87 | 110,62 | 77,52 | 1,05147 | + 0,00009 |
| 16 | 0 | 75430,5 | 110,932 | 0,311 | 15,74 | 734,888 | 10824,13 | 110,62 | 77,52 | 1,05194 | + 0,00004 |
| 5 | $99{,}71_2$ | 18519,0 | 111,527 | 0,422 | 13,61 | 564,197 | 2654,74 | 81,35 | 78,01 | 1,37894 | + 0,00007 |
| 6 | $99{,}74_1$ | 19315,1 | 111,517 | 0,421 | 13,73 | 588,410 | 2653,58 | 81,34 | 77,93 | 1,37951 | + 0,00005 |
| 7 | $99{,}62_6$ | 38298,0 | 111,548 | 0,419 | 13,96 | 774,604 | 3958,22 | 81,37 | 77,79 | 1,39334 | − 0,00020 |
| 8 | $99{,}44_5$ | 38728,0 | 111,600 | 0,418 | 14,39 | 784,757 | 3952,40 | 81,41 | 77,56 | 1,39346 | − 0,00039 |
| 9 | $99{,}56_4$ | 55608,9 | 111,562 | 0,416 | 14,85 | 682,055 | 6464,76 | 81,38 | 77,43 | 1,40698 | + 0,00059 |
| 10 | $99{,}50_7$ | 56279,2 | 111,579 | 0,416 | 15,28 | 691,411 | 6455,39 | 81,39 | 77,42 | 1,40693 | + 0,00005 |
| 11 | $99{,}60_6$ | 74437,3 | 111,547 | 0,415 | 15,35 | 704,733 | 8294,81 | 81,37 | 77,48 | 1,42042 | + 0,00005 |
| 12 | $99{,}48_3$ | 75020,0 | 111,581 | 0,414 | 15,75 | 711,379 | 8283,59 | 81,40 | 77,38 | 1,42052 | − 0,00028 |
| 23 | $199{,}89_3$ | 17706,1 | 112,008 | 0,529 | 16,36 | 806,588 | 1409,19 | 64,40 | 48,23 | 1,74482 | + 0,00046 |
| 21 | $199{,}75_2$ | 17841,2 | 112,040 | 0,528 | 16,21 | 812,483 | 1409,78 | 64,42 | 48,13 | 1,74515 | + 0,00069 |
| 24 | $199{,}85_7$ | 39246,3 | 112,011 | 0,524 | 16,15 | 637,964 | 3912,54 | 64,38 | 77,31 | 1,76118 | + 0,00046 |
| 18 | $200{,}31_5$ | 56130,3 | 111,904 | 0,522 | 14,88 | 688,502 | 5144,06 | 64,33 | 77,42 | 1,77359 | + 0,00003 |
| 22 | $199{,}73_7$ | 56366,1 | 112,036 | 0,522 | 16,43 | 695,708 | 5117,69 | 64,44 | 77,41 | 1,77368 | − 0,00006 |
| 19 | $199{,}92_9$ | 74320,5 | 111,990 | 0,520 | 15,42 | 732,646 | 6435,35 | 64,38 | 77,40 | 1,78727 | − 0,00011 |
| 20 | $200{,}00_8$ | 74688,8 | 111,971 | 0,519 | 15,87 | 728,142 | 6425,53 | 64,40 | 77,27 | 1,78746 | − 0,00020 |
| 31 | 299,91 | 20149,9 | 112,568 | 0,625 | 18,05 | 772,275 | 1390,23 | 53,31 | 47,81 | 2,11266 | + 0,00044 |
| 32 | 299,60 | 20663,8 | 112,626 | 0,623 | 18,12 | 792,315 | 1389,90 | 53,35 | 47,76 | 2,11333 | + 0,00071 |
| 28 | 300,21 | 37933,4 | 112,504 | 0,619 | 18,29 | 776,348 | 2585,52 | 53,38 | 76,79 | 2,12611 | + 0,00019 |
| 30 | 300,14 | 39120,4 | 112,516 | 0,619 | 18,04 | 799,924 | 2587,65 | 53,33 | 76,90 | 2,12649 | − 0,00034 |
| 25 | 299,33 | 55766,5 | 112,671 | 0,618 | 17,80 | 756,920 | 3879,68 | 53,39 | 76,89 | 2,13963 | − 0,00002 |
| 29 | 299,67 | 56708,7 | 112,603 | 0,616 | 18,33 | 770,579 | 3872,70 | 53,34 | 76,79 | 2,13978 | − 0,00060 |
| 26 | 300,15 | 74927,3 | 112,509 | 0,613 | 18,02 | 770,388 | 5078,56 | 53,16 | 76,84 | 2,15465 | + 0,00024 |
| 27 | 300,26 | 75166,7 | 112,485 | 0,610 | 18,23 | 773,425 | 5075,29 | 53,43 | 76,76 | 2,15398 | − 0,00062 |
| 37 | 400,06 | 19942,7 | 113,143 | 0,727 | 15,41 | 653,115 | 1394,61 | 45,62 | 48,09 | 2,47725 | − 0,00005 |
| 40 | 399,90 | 20548,4 | 113,161 | 0,718 | 16,35 | 675,048 | 1390,11 | 45,63 | 47,78 | 2,47794 | + 0,00019 |
| 36 | 400,17 | 39296,4 | 113,121 | 0,723 | 15,33 | 685,266 | 2603,49 | 45,63 | 77,40 | 2,49162 | − 0,00005 |
| 39 | 400,18 | 40048,6 | 113,112 | 0,716 | 16,21 | 700,343 | 2595,43 | 45,66 | 76,85 | 2,49215 | − 0,00008 |
| 35 | 400,01 | 56109,4 | 113,141 | 0,717 | $15{,}30_5$ | 649,225 | 3904,82 | 45,64 | 77,42 | 2,50414 | − 0,00001 |
| 38 | 400,34 | 56837,5 | 113,084 | 0,714 | 15,74 | 658,073 | 3899,09 | 45,92 | 77,12 | 2,50495 | + 0,00026 |
| 33 | 399,98 | 74511,2 | 113,139 | 0,710 | 15,63 | 654,981 | 5112,39 | 45,62 | 77,25 | 2,51757 | − 0,00024 |
| 34 | 399,90 | 75310,5 | 113,149 | 0,707 | 15,88 | 662,412 | 5108,07 | 45,69 | 77,19 | 2,51838 | − 0,00003 |

Tabelle 13. Ne-He-Gemisch. $pv = A + Bp$.

| $t$ Grad | $A$ | $B \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0 | 0,999 30 | 0,697 05 |
| 100 | 1,365 10 | 0,742 39 |
| 200 | 1,730 90 | 0,760 00 |
| 300 | 2,096 70 | 0,770 24 |
| 400 | 2,462 49 | 0,742 49 |

Tabelle 14. Neon. $pv = A + Bp$.

| $t$ Grad | $A$ | $B \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0 | 0,999 30 | 0,697 63 |
| 100 | 1,365 09 | 0,767 63 |
| 200 | 1,730 94 | 0,801 28 |
| 300 | 2,096 71 | 0,829 97 |
| 400 | 2,462 51 | 0,798 84 |

| $p$ mHg | $pv$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $0^0$ | $100^0$ | $200^0$ | $300^0$ | $400^0$ |
| 0 | 0,999 30 | 1,365 09 | 1,730 94 | 2,096 71 | 2,462 51 |
| 1 | 1,000 00 | 1,365 85 | 1,731 74 | 2,097 54 | 2,463 31 |
| 10 | 1,006 81 | 1,372 76 | 1,738 95 | 2,105 01 | 2,470 50 |
| 20 | 1,013 28 | 1,380 44 | 1,746 97 | 2,113 31 | 2,478 49 |
| 30 | 1,020 26 | 1,388 12 | 1,754 98 | 2,121 61 | 2,486 48 |
| 40 | 1,027 23 | 1,395 79 | 1,762 99 | 2,129 91 | 2,494 46 |
| 50 | 1,034 21 | 1,403 47 | 1,771 00 | 2,138 21 | 2,502 45 |
| 60 | 1,041 19 | 1,411 15 | 1,779 02 | 2,146 51 | 2,510 44 |
| 70 | 1,048 16 | 1,418 82 | 1,787 03 | 2,154 81 | 2,518 43 |
| 80 | 1,055 14 | 1,426 50 | 1,795 04 | 2,163 11 | 2,526 42 |

Tabelle 15. Neon. $pv = (pv)_0\left(1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2}\right)$.

| $t$ Grad | $B' \cdot 10^3$ | $C' \cdot 10^6$ |
|---|---|---|
| 0 | 0,695 63 | 0,539 28 |
| 100 | 0,766 86 | 0,630 83 |
| 200 | 0,801 59 | 0,650 00 |
| 300 | 0,831 62 | 0,646 45 |
| 400 | 0,799 72 | 0,681 78 |

| $1/v$ | $0^0$ | | $100^0$ | | $200^0$ | | $300^0$ | | $400^0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ |
| 0 | 0,99930 | 0,0 | 1,36509 | 0,0 | 1,73094 | 0,0 | 2,09671 | 0,0 | 2,46251 | 0,0 |
| 1 | 1,00000 | 0,0 | 1,36614 | + 0,2 | 1,73233 | 0,0 | 2,09846 | + 0,1 | 2,46448 | — 0,1 |
| 10 | 1,00634 | + 0,2 | 1,37564 | + 0,4 | 1,74493 | + 0,1 | 2,11428 | — 0,1 | 2,48236 | + 0,1 |
| 20 | 1,01345 | 0,0 | 1,38637 | 0,0 | 1,75914 | 0,0 | 2,13213 | + 0,1 | 2,50253 | — 0,2 |
| 30 | 1,02067 | 0,0 | 1,39726 | — 0,1 | 1,77358 | — 0,2 | 2,15024 | 0,0 | 2,52299 | 0,0 |
| 40 | 1,02800 | + 0,1 | 1,40834 | — 0,2 | 1,78824 | 0,0 | 2,16863 | — 0,2 | | |
| 50 | 1,03544 | + 0,2 | 1,41959 | 0,0 | 1,80313 | + 0,2 | | | | |
| 60 | 1,04298 | 0,0 | 1,43100 | 0,0 | | | | | | |
| 70 | 1,05063 | — 0,1 | | | | | | | | |
| 80 | 1,05839 | — 0,2 | | | | | | | | |

Tabelle 16. Neon.
Mittlerer Ausdehnungskoeffizient.

| $p$ mHg | $100\,\alpha_{0,100}$ | $100\,\alpha_{0,200}$ | $100\,\alpha_{0,300}$ | $100\,\alpha_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_5$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ |
| 1 | $0{,}3658_5$ | $0{,}3658_4$ | $0{,}3658_3$ | $0{,}3658_1$ |
| 10 | $0{,}3641_6$ | $0{,}3640_2$ | $0{,}3639_4$ | $0{,}3637_5$ |
| 20 | $0{,}3623_3$ | $0{,}3620_4$ | $0{,}3618_7$ | $0{,}3615_0$ |
| 30 | $0{,}3605_5$ | $0{,}3600_7$ | $0{,}3598_3$ | $0{,}3592_8$ |
| 40 | $0{,}3587_9$ | $0{,}3581_3$ | $0{,}3578_2$ | $0{,}3570_8$ |
| 50 | $0{,}3570_4$ | $0{,}3562_1$ | $0{,}3558_3$ | $0{,}3549_2$ |
| 60 | $0{,}3553_2$ | $0{,}3543_2$ | $0{,}3538_6$ | $0{,}3527_8$ |
| 70 | $0{,}3536_3$ | $0{,}3524_6$ | $0{,}3519_3$ | $0{,}3506_8$ |
| 80 | $0{,}3519_5$ | $0{,}3506_2$ | $0{,}3500_2$ | $0{,}3486_0$ |

Tabelle 17. Neon.
Mittlerer Spannungskoeffizient.

| $1/v$ | $100\,\beta_{0,100}$ | $100\,\beta_{0,200}$ | $100\,\beta_{0,300}$ | $100\,\beta_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_5$ | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ |
| 1 | $0{,}3661_4$ | $0{,}3661_4$ | $0{,}3661_3$ | $0{,}3661_0$ |
| 10 | $0{,}3669_7$ | $0{,}3669_7$ | $0{,}3669_9$ | $0{,}3666_8$ |
| 20 | $0{,}3679_7$ | $0{,}3678_9$ | $0{,}3679_4$ | $0{,}3673_3$ |
| 30 | $0{,}3689_6$ | $0{,}3688_3$ | $0{,}3689_0$ | $0{,}3679_7$ |
| 40 | $0{,}3699_8$ | $0{,}3697_7$ | $0{,}3698_5$ | |
| 50 | $0{,}3710_0$ | $0{,}3707_0$ | | |
| 60 | $0{,}3720_3$ | | | |

Tabelle 18. Wasserstoff.

| Versuch Nr. | $t_h$ Grad | $P_h$ mm Hg | $V_h$ ml | $V'_h$ ml | $t_u$ Grad | $P_u$ mm Hg | $V_u$ ml | $V'_u$ ml | $V''_u$ ml | $pv = P_h V_h / P_u V_u$ beobachtet | beob.-berech. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 199,89 | 16940,6 | 111,947 | 0,467 | 16,45 | 770,954 | 1408,71 | 64,45 | 48,01 | 1,74619 | — 0,00008 |
| 3 | 200,30 | 39498,8 | 111,850 | 0,465 | $15{,}94_5$ | 638,363 | 3915,11 | 64,33 | 77,22 | 1,76770 | + 0,00063 |
| 6 | 200,23 | 40543,8 | 111,864 | 0,464 | 16,24 | 656,124 | 3910,94 | 64,30 | 76,98 | 1,76745 | — 0,00058 |
| 4 | 200,25 | 58218,0 | 111,859 | 0,463 | 16,11 | 688,585 | 5122,82 | 64,35 | 77,17 | 1,78271 | + 0,00023 |
| 5 | 200,18 | 56311,6 | 111,875 | 0,463 | 15,94 | 689,669 | 5125,74 | 64,32 | 77,22 | 1,78211 | — 0,00045 |
| 8 | 200,18 | 74861,1 | 111,872 | 0,461 | $16{,}39_5$ | 725,377 | 6413,98 | 64,33 | 77,17 | 1,80006 | + 0,00040 |
| 10 | 199,99 | 75478,1 | 111,919 | 0,464 | 13,06 | 723,410 | 6487,09 | 64,36 | 77,24 | 1,80007 | — 0,00016 |

was einem Gehalt von 72,39 Proz. Neon und 27,61 Proz. Helium entspricht, wenn für das Litergewicht des ersten Gases nach Watson 0,9002 g und für das des zweiten nach Heuse 0,1786 g zugrunde gelegt wird.

Die Tabellen 12 und 13 geben die Beobachtungen und die daraus berechneten Werte der Isothermen des Gasgemisches für fünf Temperaturen von 0° bis 400° an. Innerhalb der Genauigkeitsgrenze der

Tabelle 19. Wasserstoff.

$200^0$: $pv = 1{,}730\,66 + 0{,}921\,68 \cdot 10^{-3} \cdot p$

$$pv = 1{,}730\,66\left(1 + 0{,}919\,88 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{v} + 0{,}9245 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{v^2}\right).$$

| $p$ m Hg | $pv$ | $100\,\alpha_{0,200}$ | $1/v$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $100\,\beta_{0,200}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,730 66 | $0{,}3660_4$ | 0 | 1,730 66 | 0,0 | $0{,}3660_4$ |
| 1 | 1,731 58 | $0{,}3657_9$ | 1 | 1,732 25 | − 0,2 | $0{,}3661_3$ |
| 5 | 1,735 27 | $0{,}3647_9$ | 5 | 1,738 66 | − 0,2 | $0{,}3664_8$ |
| 10 | 1,739 88 | $0{,}3635_3$ | 10 | 1,746 74 | − 0,3 | $0{,}3669_0$ |
| 15 | 1,744 49 | $0{,}3622_6$ | 15 | 1,754 90 | + 0.2 | $0{,}3673_0$ |
| 20 | 1,749 09 | $0{,}3609_8$ | 20 | 1,763 14 | 0,0 | $0{,}3677_0$ |
| 25 | 1,753 70 | $0{,}3597_1$ | 25 | 1,771 46 | 0,0 | $0{,}3680_7$ |
| 30 | 1,758 31 | $0{,}3584_4$ | 30 | 1,779 86 | + 0,2 | $0{,}3684_8$ |
| 35 | 1,762 92 | $0{,}3571_5$ | 35 | 1,788 34 | + 0,2 | $0{,}3687_7$ |
| 40 | 1,767 53 | $0{,}3558_6$ | 40 | 1,796 90 | 0,0 | $0{,}3690_9$ |
| 45 | 1,772 14 | $0{,}3545_5$ | 45 | 1,805 54 | − 0,4 | $0{,}3694_0$ |
| 50 | 1,776 74 | $0{,}3532_5$ | | | | |
| 55 | 1,781 35 | $0{,}3519_5$ | | | | |
| 60 | 1,785 96 | $0{,}3506_4$ | | | | |
| 65 | 1,790 57 | $0{,}3493_2$ | | | | |
| 70 | 1,795 18 | $0{,}3480_0$ | | | | |
| 75 | 1,799 79 | $0{,}3466_8$ | | | | |
| 80 | 1,804 39 | $0{,}3453_4$ | | | | |

Tabelle 20. Argon.

| Versuch Nr. | $t$ Grad | $P_h$ mm Hg | $V_h$ ml | $V'_h$ ml | $t_u$ Grad | $P_u$ mm Hg | $V_u$ ml | $V'_u$ ml | $V''_u$ ml | $pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob. | beob.-ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 300,10 | 19553,6 | 112,475 | 0,571 | 15,70 | 742,998 | 1399,58 | 53,25 | 47,80 | 2,11494 | + 0,00089 |
| 9 | 299,95 | 20061,9 | 112,508 | 0,573 | $15{,}44_5$ | 761,994 | 1400,77 | 53,24 | 47,83 | 2,11464 | + 0,00024 |
| 2 | 300,05 | 38676,5 | 112,504 | 0,590 | 14,76 | 782,508 | 2613,86 | 53,31 | 77,07 | 2,12737 | − 0,00017 |
| 8 | 299,87 | 39987,9 | 112,540 | 0,588 | $15{,}31_5$ | 810,265 | 2609,12 | 53,24 | 77,08 | 2,12870 | + 0,00021 |
| 5 | 300,07 | 55912,5 | 112,512 | 0,601 | $15{,}59_5$ | 752,682 | 3905,30 | 53,28 | 77,01 | 2,14014 | − 0,00006 |
| 6 | 300,11 | 56607,6 | 112,503 | 0,602 | 15,62 | 762,063 | 3904,91 | 53,22 | 76,96 | 2,14011 | − 0,00062 |
| 1 | 299,72 | 74558,1 | 112,682 | 0,697 | 15,34 | 761,623 | 5121,11 | 53,28 | 77,11 | 2,15400 | − 0,00043 |
| 4 | 299,61 | 74921,0 | 112,624 | 0,615 | 15,37 | 764,550 | 5120,58 | 53,25 | 77,11 | 2,15531 | + 0,00060 |
| 12 | 400,23 | 19399,0 | 113,053 | 0,667 | 15,90 | 634,680 | 1390,81 | 45,55 | 47,79 | 2,48450 | − 0,00030 |
| 13 | 400,00 | 20293,2 | 113,092 | 0,666 | 16,03 | 664,223 | 1390,21 | 45,50 | 47,76 | 2,48535 | − 0,00025 |
| 10 | 399,70 | 38417,0 | 113,167 | 0,688 | $15{,}33_5$ | 668,069 | 2600,63 | 45,53 | 76,88 | 2,50232 | + 0,00043 |
| 11 | 400,46 | 39389,6 | 113,030 | 0,684 | 15,57 | 684,728 | 2598,51 | 45,54 | 76,71 | 2,50220 | − 0,00057 |
| 14 | 400,28 | 55848,1 | 113,076 | 0,700 | 16,27 | 645,234 | 3888,17 | 45,55 | 76,81 | 2,51719 | − 0,00037 |
| 15 | 400,24 | 56209,9 | 113,080 | 0,697 | 16,58 | 649,936 | 3884,03 | 45,55 | 76,66 | 2,51794 | + 0,00006 |
| 16 | 400,31 | 75337,0 | 113,084 | 0,714 | 16,26 | 659,237 | 5096,68 | 45,55 | 76,82 | 2,53560 | + 0,00052 |
| 17 | 400,43 | 75818,8 | 113,071 | 0,723 | $16{,}45_5$ | 663,724 | 5093,31 | 45,52 | 76,74 | 2,53595 | + 0,00044 |

Beobachtungen lassen sich alle Isothermen ebenso wie die für Helium durch gerade Linien darstellen. Mit Rücksicht auf das gute Ergebnis, das die Berechnung der Isothermen der Luft aus den ihrer Bestandteile geliefert hat, wurden die Isothermen des Neons aus denen des Neon-Helium-Gemisches und des Heliums abgeleitet. Die Tabellen 14 bis 17 enthalten die Ergebnisse für Neon. Oberhalb

300° beginnt die Neigung der Isothermen auch hier abzunehmen. Die Ergebnisse sollen mit reinem Neon nachgeprüft werden, das inzwischen erst dargestellt wird.

4. Wasserstoff. Wasserstoff ließ sich in dem eisernen Gefäß nur noch bei 200° beobachten; die Ergebnisse sind in den Tabellen 18 und 19 enthalten. Die Versuche bei 300°, die wir bei den Drucken von 25 und 50 Atm. anstellten, ergaben viel zu große $pv$-Werte. Der Ursache dieser Unregelmäßigkeit, die nicht überraschte, sind wir zunächst nicht nachgegangen.

5. Argon. Argon, das früher mit dem Piezometer von 50 zu 50° zwischen 0° und 200° beobachtet worden ist, wurde jetzt im eisernen Gefäß noch bei 300° und 400° gemessen. Die Tabellen 20 bis 22 enthalten die Ergebnisse. Bei der höchsten Temperatur verläuft auch hier die Isotherme geradlinig in dem Bereich von 0 bis 76 m Quecksilber. Die Neigung der Isotherme nimmt bei diesem Gase ebenso wie bei Stickstoff noch andauernd zu, wenn auch der Zuwachs zuletzt schon merklich abnimmt.

6. Anfangsneigung der Isothermen. Die Neigung $\alpha$, mit der die Isothermen der untersuchten Gase bei dem Drucke $p = 0$ oberhalb des Siedepunktes ansetzen, ist zunächst negativ und geht dann mit wachsender Temperatur durch Null hindurch (Boyle-Punkt) zu positiven Werten über, und zwar tritt die positive Neigung bei um so niedrigerer Temperatur auf, je tiefer die kritische Temperatur des Gases liegt. Nun fehlten bisher Untersuchungen über den Verlauf der Isothermen bei höheren Temperaturen, die Beobachtungen Amagats reichen nur bis 200° oder 250°. Man war hier auf die Theorie angewiesen und hat sich auf Grund der van der Waalsschen Zustandsgleichung die Vorstellung gebildet, daß sich die Neigung $\alpha$ bei hoher Temperatur einem positiven Grenzwert nähert. Das Verhalten von Helium widerspricht jedoch dieser Annahme. Schon die Versuche zwischen 0° und 100° zeigten, daß $\alpha$ bei diesem Gase mit wachsender Temperatur abnimmt. Wie die vorliegenden Versuche zeigen, geht die Abnahme auch oberhalb 100° weiter, so daß die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß sich Helium bei hoher Temperatur in Bezug auf sein Verhalten gegenüber dem Boyleschen Gesetz dem idealen Zustand nähert, was der Meinung entsprechen würde, die frühere Forscher, z. B. Regnault und William Thomson, vor der Kenntnis der van der Waalsschen Zustandsgleichung über die Beschaffenheit der Gase bei hoher Temperatur hegten.

Tabelle 21. Argon. $pv = A + Bp + Cp^2$.

| $t$ Grad | $A$ | $B \cdot 10^3$ | $C \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,001 30 | — 1,297 86 | 4,1020 |
| 50 | 1,184 56 | — 0,647 57 | 3,1061 |
| 100 | 1,367 82 | — 0,252 29 | 2,7837 |
| 150 | 1,551 07 | + 0,068 43 | 2,1510 |
| 200 | 1,734 33 | + 0,274 43 | 1,9306 |
| 300 | 2,100 85 | + 0,659 29 | 0,7959 |
| 400 | 2,467 36 | + 0,898 86 | — |

| $p$ m Hg | $pv$ | | 100 $\alpha_{0,300}$ | 100 $\alpha_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 300° | 400° | | |
| 0 | 2,100 85 | 2,467 36 | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ |
| 1 | 2,101 51 | 2,468 26 | $0{,}3671_7$ | $0{,}3670_7$ |
| 5 | 2,104 17 | 2,471 85 | $0{,}3716_4$ | $0{,}3711_2$ |
| 10 | 2,107 52 | 2,476 35 | $0{,}3771_8$ | $0{,}3761_4$ |
| 15 | 2,110 92 | 2,480 84 | $0{,}3826_5$ | $0{,}3810_9$ |
| 20 | 2,114 35 | 2,485 34 | $0{,}3880_6$ | $0{,}3859_8$ |
| 25 | 2,117 83 | 2,489 83 | $0{,}3933_8$ | $0{,}3907_7$ |
| 30 | 2,121 34 | 2,494 33 | $0{,}3986_2$ | $0{,}3954_9$ |
| 35 | 2,124 90 | 2,498 82 | $0{,}4037_9$ | $0{,}4001_2$ |
| 40 | 2,128 50 | 2,503 31 | $0{,}4088_6$ | $0{,}4046_7$ |
| 45 | 2,132 13 | 2,507 81 | $0{,}4138_4$ | $0{,}4091_2$ |
| 50 | 2,135 81 | 2,512 30 | $0{,}4187_2$ | $0{,}4134_6$ |
| 55 | 2,139 52 | 2,516 80 | $0{,}4234_9$ | $0{,}4177_1$ |
| 60 | 2,143 28 | 2,521 29 | $0{,}4281_5$ | $0{,}4218_4$ |
| 65 | 2,147 07 | 2,525 79 | $0{,}4327_1$ | $0{,}4258_7$ |
| 70 | 2,150 90 | 2,530 28 | $0{,}4371_4$ | $0{,}4297_8$ |
| 75 | 2,154 77 | 2,534 77 | $0{,}4414_6$ | $0{,}4335_7$ |
| 80 | 2,158 69 | 2,539 27 | $0{,}4456_5$ | $0{,}4372_4$ |

Tabelle 22. Argon. $pv = A(1 + B'/v + C'/v^2)$.

| $t$ Grad | $B' \cdot 10^3$ | $C' \cdot 10^6$ |
|---|---|---|
| 300 | 0,654 50 | 2,379 78 |
| 400 | 0,899 61 | 0,801 78 |

| $1/v$ | 300° | | 400° | | 100 $\beta_{0,300}$ | 100 $\beta_{0,400}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | $pv$ | $\Delta \cdot 10^4$ | | |
| 0 | 2,100 85 | 0,0 | 2,467 36 | 0,0 | $0{,}3660_4$ | $0{,}3660_4$ |
| 1 | 2,102 23 | + 0,1 | 2,469 58 | 0,0 | $0{,}3674_1$ | $0{,}3674_0$ |
| 5 | 2,107 85 | + 0,3 | 2,478 51 | — 0,1 | $0{,}3728_0$ | $0{,}3727_3$ |
| 10 | 2,115 10 | + 0,4 | 2,489 75 | — 0,3 | $0{,}3795_7$ | $0{,}3793_9$ |
| 15 | 2,122 60 | 0,0 | 2,501 10 | 0,0 | $0{,}3863_3$ | $0{,}3859_9$ |
| 20 | 2,130 35 | + 0,3 | 2,512 54 | — 0,4 | $0{,}3930_8$ | $0{,}3925_5$ |
| 25 | 2,138 35 | + 0,2 | 2,524 09 | — 0,1 | $0{,}3998_4$ | $0{,}3990_7$ |
| 30 | 2,146 60 | 0,0 | 2,535 73 | 0,0 | $0{,}4065_7$ | $0{,}4055_3$ |
| 35 | 2,155 10 | 0,0 | | | $0{,}4111_9$ | |
| 40 | 2,163 85 | + 0,5 | | | $0{,}4158_2$ | |

Es fragt sich natürlich, wieweit die anderen Gase dieser Auffassung entsprechen. Wenn hierauf auch die Antwort durch unsere Versuche bis 400° noch nicht allgemein gegeben werden kann, so ist doch so viel gewiß, daß die Neigung $\alpha$ auch bei Neon oberhalb 300° abnimmt. Die Kurven des Wasserstoffs, die nur bis 200° beobachtet werden konnten, machen ein Maximum von $\alpha$ bei etwa 150° wahrscheinlich, während die Neigung $\alpha$ bei Stickstoff und Argon noch weiter hinauf stark wächst. Doch in Anbetracht der hohen kritischen Temperatur dieser Gase widerspricht diese Erscheinung nicht dem Verhalten des Heliums. Den Verlauf der Neigung $\alpha$ ersieht man für alle beobachteten Gase aus der Fig. 2, wo

$$tg\,\alpha \cdot 10^5 = B \cdot 10^5$$
$$= \{d(pv)/dp\}_{p=0} \cdot 10^5$$

als Funktion der Temperatur aufgetragen ist.

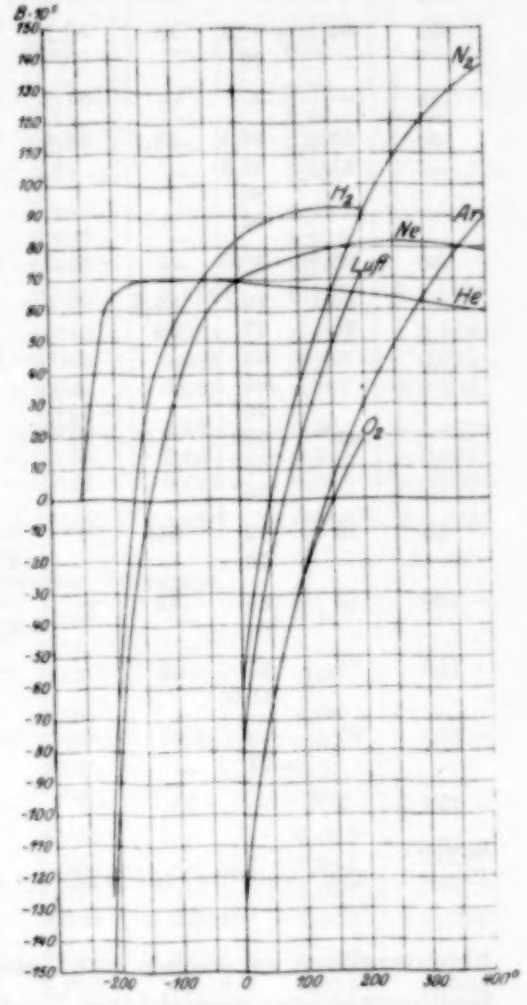



Fig. 2.

Tabelle 23 enthält die entsprechenden Zahlenwerte bezogen auf den Druck von 1 m Hg; außer den unsrigen (*RA*) sind noch die sonst spärlich in der Literatur vorhandenen aufgeführt. Unter 0°, wo wir noch keine Beobachtungen angestellt haben, kommen besonders die Ergebnisse des Leidener Kältelaboratoriums (*L. L.*) in Betracht. Manche der älteren Zahlen besitzen allerdings nur eine geringe Genauigkeit, was nicht wundernehmen kann, da die $pv$-Werte sehr genau bestimmt sein müssen, wenn der Wert von $B$ einigermaßen sicher ausfallen soll. Dieses erklärt auch, daß den für 0° vorliegenden Werten, die zum Zwecke der Korrektur von Dichtebestimmungen usw. aus Beobachtungen mit Drucken von der Größenordnung einer Atmosphäre berechnet und die in der Tabelle 23 mit * bezeichnet sind, unter sich und mit den aus größeren Druckbereichen folgenden Neigungen vielfach keine gute Übereinstimmung zeigen. Denn jene Beobachtungen, die unter den Druck von 1 Atm.

Tabelle 23.

$\left(\frac{d(pv)}{dp}\right)_{p=0} \cdot 10^5 = B \cdot 10^5$, bezogen auf die Druckeinheit von 1 m Hg.

| $t$ | He | $H_2$ | Ne | $N_2$ | Luft | Ar | $O_2$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 400° | + 59,5 | — | + 78,9 | +188,1 | — | + 89,9 | — | RA |
| 300 | 61,6 | — | 83,0 | 121,3 | — | 65,9 | — | „ |
| 200 | 64,9 | + 92,2 | 80,1 | 90,1 | + 72,3 | 27,4 | + 16,9 | „ |
| | | 96 | | | | | | Amagat |
| 150 | — | — | — | 67,7 | 50,0 | 6,8 | 0,1 | RA |
| 100 | 66,8 | 91,4 | 76,8 | 36,1 | 20,9 | − 25,2 | − 20,4 | „ |
| | 65 | 90,5 | | | | | | L. L. |
| | | 90 | | | | | | Witkowsky |
| | | 96 | | | | | | Amagat |
| 50 | 68,9 | 89,0 | — | − 1,5 | − 18,5 | − 64,8 | − 63,5 | RA |
| 0 | 69,5 | 82,1 | 69,8 | − 60,7 | − 79,3 | −129,8 | −130,1 | „ |
| | 68 | 77 | 63 | | | −128 | −136 | L. L. |
| | | 83 | | | − 76 | | | Witkowsky |
| | | 95 | | | | | | Amagat |
| | | 76* | | − 57* | | | | Chappuis |
| | 45* | 78* | | − 74* | | | | Henning u. Heuse |
| | | 68* | | | | | −128* | Jaquerod u. Scheuer |
| | | 86* | | | | | −112* | Guye u. Batuecas |
| − 50 | 70 | 72 | 59 | — | — | −208 | — | L. L. |
| | | 76 | | | −170 | | | Witkowsky |
| − 100 | 70 | 55 | 32 | — | — | −370 | — | L. L. |
| | | 64 | | | −325 | | | Witkowsky |
| − 150 | 70 | 25 | − 10 | — | — | — | — | L. L. |
| | | 33,5 | | | | | | Witkowsky |
| − 200 | 65 | − 68 | − 97 | — | — | — | — | L. L. |
| | | − 21 | | | | | | Witkowsky |
| − 250 | 7 | — | — | — | — | — | — | L. L. |
| Boyle-Temp. | − 254° | − 167° | − 139° | + 50° | + 74° | + 137° | + 150° | — |

hinuntergehen, erheischen eine Genauigkeit, die an der Grenze der mit dem Gasthermometer erreichbaren liegt. Ferner wäre nicht ausgeschlossen, daß sich bei den kleinen Drucken störende sekundäre Einflüsse, z. B. Adsorption durch die Gefäßwandung, schwerer vermeiden lassen. Es erscheint uns deshalb sicherer, die Anfangsneigung der Isothermen aus den Messungen abzuleiten, die sich über einen größeren Druckbereich erstrecken, zumal da sich diese Linien selbst bis zu dem von uns untersuchten Druck von 76 m Quecksilber durch einfache Gleichungen mit der wünschenswerten Genauigkeit darstellen lassen.

Für die Auswahl der von uns untersuchten Gase war ihre Bedeutung für das Gasthermometer maßgebend. Die Korrektion, welche

**Tabelle 24.**

**Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale für $p_0 = 1$ m Hg.**

| $t$ | He | $H_2$ | Ne | $N_2$ | Luft | Ar | $O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Thermometer konstanten Druckes. | | | | |
| 450° | + 0,008° | — | + 0,08° | + 0,64° | — | + 0,67° | — |
| 425 | 0,007 | — | 0,07 | 0,59 | — | 0,61 | — |
| 400 | 0,006 | — | 0,06 | 0,53 | — | 0,55 | — |
| 375 | 0,005 | — | 0,05 | 0,47 | — | 0,49 | — |
| 350 | 0,005 | — | 0,04 | 0,41 | — | 0,44 | — |
| 325 | 0,004 | — | 0,04 | 0,36 | — | 0,38 | — |
| 300 | 0,003 | — | 0,03 | 0,31 | — | 0,33 | — |
| 275 | 0,003 | — | 0,025 | 0,253 | — | 0,280 | — |
| 250 | 0,002 | — | 0,019 | 0,207 | — | 0,229 | — |
| 225 | 0,002 | — | 0,014 | 0,165 | — | 0,184 | — |
| 200 | 0,001 | + 0,024° | 0,010 | 0,123 | + 0,126° | 0,137 | + 0,161° |
| 175 | 0,001 | 0,017 | 0,007 | 0,089 | 0,091 | 0,096 | 0,116 |
| 150 | + 0,001 | 0,010 | 0,004 | 0,055 | 0,056 | 0,059 | 0,072 |
| 125 | 0,000 | + 0,004 | + 0,002 | + 0,025 | + 0,026 | + 0,027 | + 0,033 |
| 75 | 0,000 | − 0,003 | − 0,001 | − 0,020 | − 0,020 | − 0,021 | − 0,022 |
| 50 | 0,000 | − 0,004 | − 0,002 | − 0,032 | − 0,033 | − 0,034 | − 0,035 |
| 25 | − 0,001 | − 0,003 | − 0,002 | − 0,031 | − 0,033 | − 0,035 | − 0,035 |
| − 25 | + 0,001 | + 0,006 | + 0,002 | + 0,067 | + 0,029 | + 0,029 | + 0,030 |
| | | | Thermometer konstanten Volumens. | | | | |
| 450° | + 0,051° | — | + 0,08° | + 0,16° | — | + 0,11° | — |
| 425 | 0,044 | — | 0,06 | 0,14 | — | 0,10 | — |
| 400 | 0,037 | — | 0,05 | 0,12 | — | 0,09 | — |
| 375 | 0,032 | — | 0,04 | 0,10 | — | 0,08 | — |
| 350 | 0,027 | — | 0,03 | 0,09 | — | 0,07 | — |
| 325 | 0,022 | — | 0,02 | 0,07 | — | 0,07 | — |
| 300 | 0,018 | — | 0,02 | 0,06 | — | 0,06 | — |
| 275 | 0,015 | — | 0,012 | 0,045 | — | 0,052 | — |
| 250 | 0,011 | — | 0,008 | 0,036 | — | 0,044 | — |
| 225 | 0,008 | — | 0,005 | 0,028 | — | 0,037 | — |
| 200 | 0,006 | + 0,024° | 0,003 | 0,022 | + 0,024° | 0,029 | + 0,071° |
| 175 | 0,004 | 0,015 | 0,002 | 0,016 | 0,018 | 0,022 | 0,052 |
| 150 | 0,002 | 0,008 | + 0,001 | 0,010 | 0,013 | 0,015 | 0,034 |
| 125 | + 0,001 | + 0,003 | 0,000 | + 0,005 | + 0,006 | + 0,007 | 0,016 |
| 75 | − 0,001 | − 0,002 | − 0,001 | − 0,005 | − 0,007 | − 0,007 | − 0,010 |
| 50 | − 0,001 | − 0,003 | − 0,001 | − 0,010 | − 0,013 | − 0,014 | − 0,016 |
| 25 | − 0,001 | − 0,002 | − 0,001 | − 0,013 | − 0,015 | − 0,018 | − 0,018 |
| − 25 | + 0,001 | + 0,003 | + 0,001 | + 0,030 | + 0,020 | + 0,021 | + 0,022 |

die Angaben dieses Instruments je nach seiner Füllung verlangen, damit die beobachteten Temperaturen in der thermodynamischen Skale ausgedrückt werden, hängt wesentlich von dem Werte $B$ ab und wird je nach der Einhaltung konstanten Drucks oder konstanten

Volumens durch den ersten oder zweiten der beiden folgenden Ausdrücke[1]) für die Temperatur $t$ und den Anfangsdruck $p_0$ mit ausreichender Genauigkeit dargestellt:

$$2{,}73\, p_0 \{(100 - t) B_0 + t B_{100} - 100 B_t\},$$

$$p_0 \{2{,}73\,(100 - t) B_0 + 3{,}73\, t\, B_{100} - (273 + t) B_t\}.$$

Tabelle 24 enthält die Korrektionen auf die thermodynamische Skale für $p_0 = 1$ m Hg; zugrunde liegen die in Tabelle 23 aufgeführten Werte $B$ der Isothermen nach der Ausgleichung, wodurch sie nur geringe Änderungen erfahren haben.

Zur Ergänzung für Temperaturen unter 0° kann die Arbeit von Cath und Kamerlingh Onnes[2]) dienen. Dort sind auch aus den Unterschieden der Temperaturangaben, welche verschiedene Gasthermometer konstanten Volumens gegenüber dem auf die thermodynamische Skale reduzierten Heliumthermometer aufweisen, die Isothermenneigungen verschiedener Gase berechnet worden.

---

[1]) Siehe F. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 1915, S. 67.

[2]) P. G. Cath und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 156, 1922.

# Darstellung der Temperaturskale zwischen 0 und −193° durch das Platinwiderstandsthermometer.

Von F. Henning und W. Heuse in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 23. Februar 1924.)

Es sind neue Messungen über die Gültigkeit der quadratischen Beziehung zwischen dem Widerstand des Platins und der Temperatur unter 0° ausgeführt. Der Erstarrungspunkt des Quecksilbers ist neu bestimmt. Zwischen 0 und −193° ist der Widerstand des Platins in Abhängigkeit von der Temperatur durch eine empirische Gleichung dargestellt.

Zwischen 0° und der Temperatur der flüssigen Luft kann jede Temperatur durch ein Platinwiderstandsthermometer gemessen werden, das bei dem Schmelzpunkt des Eises sowie bei den normalen Siedepunkten von Sauerstoff und Kohlensäure geeicht ist. Zur Interpolation[1]) zwischen diesen Temperaturen dient eine Tabelle, die auf Grund gasthermometrischer Messungen für den Widerstand eines bestimmten Platinthermometers der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (mit Nr. 32 bezeichnet) von Grad zu Grad berechnet wurde. Diese Tabelle ist auch für jedes andere Platinwiderstandsthermometer verwendbar, wenn die Unterschiede seiner Angaben gegen die Angaben des Platinthermometers Nr. 32 nach der Beziehung

$$r - r_{32} = a\,(1 - r_{32}) + b\,(1 - r_{32})^2 \qquad (1)$$

in Rechnung gesetzt werden. Hierin bedeutet $r = \frac{R}{R_0}$ das Widerstandsverhältnis des Platindrahtes bei den Temperaturen $t$ und 0°; $r_{32}$ bezieht sich auf das Thermometer der Reichsanstalt, $r$ auf das andere Thermometer. Beim normalen Siedepunkt des Sauerstoffes ist $r_{32} = 0{,}24631$, beim normalen Siedepunkt der Kohlensäure ist $r = 0{,}68419$. Ist bei diesen beiden Festpunkten $r$ durch direkte Beobachtung gefunden, so sind die beiden Konstanten $a$ und $b$ berechenbar.

Für Thermometer Nr. 32 wurde seinerzeit nach graphischer Ausgleichung der Beobachtungen eine Tabelle berechnet, weil es nicht gelang, eine einfache Formel aufzufinden, die die Beobachtungen in dem ganzen Bereich von 0 bis −193° genügend wiedergibt. Die oberhalb 0° mit großer Genauigkeit geltende quadratische Beziehung

[1]) F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 635, 1913.

(Callendarsche Gleichung) zwischen dem Widerstandsverhältnis $r$ und der Temperatur $t$ erwies sich nur bis etwa $-40°$ als gültig.

Die untere Grenze für die Gültigkeit der Callendarschen Beziehung. G. Holst[1]) fand, daß das mit dem Wasserstoffthermometer verglichene Leidener Platinwiderstandsthermometer $Pt'_1$ (mit dem auch der Sauerstoffsiedepunkt gemessen wurde) mittels der Gleichung (1) nicht genügend genau auf das Thermometer Nr. 32 der Reichsanstalt zurückgeführt werden konnte. Er berechnete, daß die Skale des Leidener Laboratoriums bei $-53°$ um 0,06°, und am Quecksilberschmelzpunkt um 0,05° höhere Temperaturen anzeigt als die Skale der Reichsanstalt und zog den Schluß, daß die Callendarsche Formel unterhalb $-20°$ nicht mehr zur Temperaturmessung ausreicht. Dank des liebenswürdigen Entgegenkommens von Professor Kamerlingh Onnes war es im Oktober 1920 möglich, das in der Skale der Reichsanstalt geeichte Platinthermometer Nr. 29 mit dem Leidener Thermometer $Pt'_1$ im dortigen Laboratorium bei $-43°$ zu vergleichen. Es ergab sich, daß der Berechnung von Holst entsprechend bei dieser Temperatur die Leidener Skale in der Tat um 0,05 bis 0,06° höher liegt als die der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Nach den Leidener Messungen liegen die Abweichungen der Callendarschen Formel von der gasthermometrischen Skale bei $-39°$ gerade im entgegengesetzten Sinne wie sie kürzlich von Keyes, Townshend und Young[2]) gefunden wurden. Diese Autoren verglichen ein Platinwiderstandsthermometer sowohl mit dem Wasserstoff- als auch mit dem Stickstoffthermometer und folgerten aus ihren Messungen, daß die dem Platinwiderstand zugehörige Temperatur bei $-40°$ bereits 0,05° tiefer liegt, als der Callendarschen quadratischen Beziehung entspricht; ferner, daß dieser Unterschied bei $-88°$ wieder den Betrag 0 annimmt, um bei tieferen Temperaturen stark nach der entgegengesetzten Seite anzusteigen. Diese Darstellung muß — besonders in der Art, wie die Ergebnisse graphisch interpoliert werden — Bedenken erregen, da bei glattem Verlauf der Kurven zu schließen ist, daß auch zwischen 0 und 100° die Callendarsche Formel um mehrere Hundertstel Grad unrichtige Werte liefern muß. Diese Folgerung würde indessen mit den Messungen von Dickinson und Müller[3]), sowie unseren[4]) eigenen Messungen in Widerspruch stehen.

---

[1]) G. Holst, Leiden Comm. Nr. 148a, 8—10, 1915.
[2]) Keyes, Townshend und Young, Journ. of Math. and Phys., Massach. Inst. of Technology **1**, 243, 1922.
[3]) Dickinson und Müller, Bull. Bur. of Stand. **3**, 641, 1907.
[4]) F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **6**, 215, 1921.

Zur nochmaligen Prüfung der Gültigkeit der Callendarschen Formel unter 0° wurde eine neue gasthermometrische Vergleichung der Platinthermometer Nr. 29 und 30 vorgenommen. Diese Thermometer, welche früher an ein Wasserstoffthermometer konstanten Volumens von 740 mm Gasdruck bei Null Grad (Größe des Gefäßes aus Glas 59''' etwa 100 ccm) angeschlossen waren, sind nunmehr mit einem Heliumthermometer konstanten Volumens von 1000 mm Gasdruck bei Null Grad (Größe des Gefäßes aus Glas 59''' etwa 300 ccm) verglichen worden.

Bezeichnet man mit $t$ die gasthermometrische Temperatur, mit $t_c$ die nach der Callendarschen Formel auf Grund der Eichung beim Schmelzpunkt des Eises sowie den Siedepunkten von Wasser und Schwefel (444,55°) berechnete Temperatur, so ergeben sich folgende Zahlen:

| Beobachtungstag | $t$ Helium | $t_c$ Nr. 29 | $t_c$ Nr. 30 | $t_c$ Mittel | $t - t_c$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 29. November 22 | — 36,051° | — 36,062° | — 36,047° | — 36,055° | + 0,004° |
| „ | — 40,749 | — 40,769 | — 40,740 | — 40,755 | + 0,006 |
| „ | — 42,228 | — 42,267 | — 42,231 | — 42,249 | + 0,021 |
| 30. November 22 | — 55,087 | — 55,109 | — 55,102 | — 55,106 | + 0,019 |
| „ | — 65,558 | — 65,588 | — 65,629 | — 65,609 | + 0,051 |

Nach der graphischen Interpolation der älteren Beobachtungen[1]) stand zu erwarten, daß die Differenz $t - t_c$ bei den drei höchsten Temperaturen nicht merklich von 0 verschieden sein sollte, daß sie bei — 55° etwa + 0,01 und bei — 65° etwa + 0,04 betragen würde. Die Übereinstimmung beider Messungsreihen ist also befriedigend und die neuen Beobachtungen geben allen Anlaß, die Behauptung aufrecht zu erhalten, daß bei den Platinthermometern der Reichsanstalt die Callendarsche Formel bis — 40° innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa + 0,01°) Gültigkeit besitzt. Der Unterschied in den Angaben der beiden Thermometer Nr. 29 und 30 ist etwas größer als der Meßgenauigkeit entspricht. Das Gasthermometergefäß von 25 cm Länge und 4 cm Durchmesser nahm einen so großen Teil des verfügbaren Bades[2]) ein, daß trotz starken Rührens gewisse Temperaturunterschiede in der Horizontalen bestehen blieben, während in der Vertikalen ein guter Ausgleich erreicht werden konnte. In der Nähe der Kühlvorrichtung war das Bad ein wenig kälter als in den übrigen

[1]) l. c. 1913.

[2]) F. Henning, ZS. f. Instrkde. **33**, 33, 1913.

Teilen. Um diese Unterschiede auszugleichen, wurden zwei Platinwiderstandsthermometer verwendet, von denen das eine neben dem Kühlrohr, das andere auf der gegenüberliegenden Seite des Gasthermometergefäßes angeordnet war, so daß die Temperatur des Gasthermometers und der Mittelwert der Temperaturen beider Platinthermometer als übereinstimmend angesehen werden konnte. Aus einer graphischen Darstellung, in der neben den soeben genannten Beobachtungen auch die früheren (1913) aufgenommen wurden, ist zu entnehmen, daß die Callendarsche Formel am Quecksilberschmelzpunkt auf weniger als 0,01° richtige Werte liefert. Ein Fehler von 0,01° und zwar in dem Sinne, daß die Callendarsche Formel zu tiefe Temperaturen liefert, wird schätzungsweise bei etwa —42° erreicht.

Der Quecksilberschmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des Quecksilbers, der an der Reichsanstalt im Jahre 1913 nicht direkt mit dem Gasthermometer, sondern mit dem bereits genannten Platinthermometer Nr. 32 und anderen ebenfalls an das Gasthermometer angeschlossenen Widerstandsthermometern gemessen wurde, konnte also mit Recht auf Grund der Callendarschen quadratischen Gleichung hergeleitet werden. Auch im Bureau of Standards ist auf die gleiche Weise verfahren und durch R. M. Wilhelm[1]) der Schmelzpunkt des Quecksilbers zu $-38{,}873^{\circ} \pm 0{,}005^{\circ}$ ermittelt worden. Eine andere Bestimmung dieses Fixpunktes wurde neuerdings von Keyes, Townshend und Young[2]) ausgeführt, und zwar mittels einer aus sechs Elementen bestehenden Kupfer-Konstantan-Thermosäule, die an ein Stickstoffthermometer konstanten Volumens angeschlossen war. Die Korrektion der Angaben des Stickstoffthermometers auf das Wasserstoffthermometer wurde in einer besonderen Versuchsreihe über den Vergleich beider Thermometer ermittelt. Hiernach ergab sich für den Quecksilberschmelzpunkt die Temperatur $t = -38{,}90^{\circ}$ in der Wasserstoffskale.

Wir haben nach der gleichen Methode wie früher einige weitere Beobachtungen über den Quecksilberschmelzpunkt ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind die neuen Messungen (1922/23) mit den älteren (1913) zusammengestellt; es sind hier neben den Temperaturkoeffizienten $\alpha$ der Platinthermometer auch die Widerstandsverhältnisse $R/R_0$ beim Quecksilberschmelzpunkt und die Platintemperaturen $t_p = \frac{1}{\alpha}(R/R_0 - 1)$ der beiden Meßreihen angegeben. Die

[1]) R. M. Wilhelm, Bull. Bur. of Stand. **13**, 655, 1916.
[2]) l. c. 1922.

Ableitung der wahren Temperatur $t_c$ aus der Platintemperatur $t_p$ erfolgt mit Hilfe der Konstanten $\delta$ der Callendarschen quadratischen Gleichung. Nach früheren Messungen gelten für die Größen $\delta$ der Thermometer Nr. 29 bis 32 die Werte 1,482 bis 1,487, so daß am Quecksilberschmelzpunkt die Differenz $t_c - t_p$ zu 0,800 bis 0,803 folgt. Wegen der nahen Übereinstimmung dieser Zahlen ist für alle Thermometer die Differenz $t_c - t_p = 0{,}802$ gesetzt worden. Dies gilt auch für Thermometer Nr. 26, bei dem der Koeffizient $\delta$ nicht gemessen wurde, das aber aus dem gleichen Platindraht wie die übrigen Thermometer hergestellt war.

| Platin-Therm. Nr. | Siedep. d. Wassers | | Erstarrungspunkt von Quecksilber | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R/R_0 - 1 = 100\alpha$ | | $R/R_0$ | | $t_p$ | | $t_c$ | |
| | 1913 | 1922/23 | 1913 | 1922/23 | 1913 | 1922/23 | 1913 | 1922/23 |
| 26 | — | 0,39095 | 0,84485 | 0,84491 | — 39,686 | — 39,669 | — 38,884 | — 38,867 |
| 29 | 0,39146 | 0,39148 | — | 0,84471 | — | — 39,668 | — | — 38,866 |
| 30 | 0,39130 | 0,39129 | — | 0,84473 | — | — 39,682 | — | — 38,880 |
| 31 | 0,39139 | 0,39141 | 0,84468 | 0,84472 | — 39,685 | — 39,672 | — 38,883 | — 38,871 |
| 32 | 0,39137 | — | 0,84472 | — | — 39,675 | — | — 38,873 | — |
| | | | | | | Mittel | — 38,880 | — 38,871 |

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß beide Beobachtungsreihen die Temperatur für den Quecksilberschmelzpunkt in befriedigender Übereinstimmung ergeben. Der Mittelwert $t_c = -38{,}876$ fällt sehr nahe mit der im Bureau of Standards nach der gleichen Methode gefundenen Zahl zusammen. Wir sind geneigt, unserer neuen Beobachtungsreihe höhere Genauigkeit beizulegen als der älteren und folgern auch in Rücksicht darauf, daß bei — 39° die wahre Temperatur $t$ bereits einige Tausendstel Grad über der Callendar-Temperatur zu liegen scheint, aus unseren Messungen die Schmelztemperatur des Quecksilbers zu $t = -38{,}87° + 0{,}01°$. Die im Jahre 1913 veröffentlichte Zahl liegt 0,02° tiefer. Der Unterschied vermindert sich um 0,01°, wenn man die älteren Beobachtungen (insbesondere zur Herleitung der Koeffizienten $\alpha$) in derselben Weise berechnet wie die neueren.

Eine Formel für das Platinwiderstandsthermometer, die zwischen 0 und — 183° gültig ist. Neben dem Quecksilberschmelzpunkt kommen unterhalb 0° als thermometrische Festpunkte in erster Linie der normale Sublimationspunkt der Kohlensäure und der normale Siedepunkt des Sauerstoffs in Betracht. Der Sublimationspunkt der Kohlensäure wurde früher zu $-78{,}51_6°$ in der Skale eines Wasserstoffmanometers konstanten Volumens vom Anfangsdruck

$p_0 = 740$ mm Hg ermittelt. Unter Berücksichtigung der Korrektion auf die thermodynamische Skale ist jene Temperatur auf $-78{,}51^0 \pm 0{,}01^0$ abzurunden. Für den normalen Siedepunkt des Sauerstoffs folgt nach unseren kürzlich veröffentlichten Beobachtungsergebnissen in der thermodynamischen Skale die Temperatur $-183{,}00 \pm 0{,}02^0$.

Zur Aufstellung einer empirischen Beziehung zwischen dem Widerstandsverhältnis $R/R_0$ und der Temperatur $t$ (in der thermodynamischen Skale) liegen für Thermometer Nr. 32 folgende Daten vor:

| Fixpunkt | $t$ | $(R/R_0)_{32}$ |
|---|---|---|
| Schmelzpunkt von Quecksilber . . . | $-38{,}87^0$ | 0,844 72 |
| Sublimatpunkt von Kohlensäure . . . | $-78{,}51$ | 0,684 19 |
| Siedepunkt von Sauerstoff . . . . . | $-183{,}00$ | 0,246 81 |

Hinzuzufügen ist, daß die gesuchte Beziehung für $t = 0^0$ das Widerstandsverhältnis $R/R_0 = 1$ liefern muß und daß im Bereich zwischen 0 und $-40^0$ die Callendarsche quadratische Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses $R/R_0$ von $t$ mit genügender Genauigkeit erfüllt sein muß. Eine Gleichung der Form $R/R_0 = 1 + at + bt^2 + ct^3$ erwies sich als unzureichend; dagegen konnten alle Ansprüche durch eine Gleichung vierten Grades von $t$, bei der die dritte Potenz fehlte, also einer Gleichung von der Form

$$R/R_0 = 1 + at + bt^2 + ct^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

erfüllt werden. Die genannten Fixpunkte reichen also aus, um die Konstanten $a$, $b$ und $c$ dieser Gleichung zu ermitteln. Für Thermometer Nr. 32 ergab sich

$$R/R_0 = 1 + 0{,}396\,952\left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}006\,440\,8\left(\frac{t}{100}\right)^2 - 0{,}000\,508\,065\left(\frac{t}{100}\right)^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Aus der folgenden Tabelle ist zu entnehmen, wie weit die Ergebnisse dieser Formel mit den Beobachtungen vom Jahre 1913 übereinstimmen. Zu bemerken ist, daß die in Spalte 1 aufgeführten Temperaturen gegen früher ein wenig verändert sind. In der damals zugrunde liegenden (Wasserstoff-)Skale wurde der normale Siedepunkt des Sauerstoffs zu $-183{,}00_7$ gefunden, während jetzt in der thermodynamischen Skale statt dessen $-183{,}00_0$ gesetzt wird. Der Unterschied von $0{,}007^0$ wurde über das ganze Gebiet der Temperatur

proportional verteilt, so daß alle Temperaturen unter — 130° um 0,01 zu erhöhen waren.

Platin-Widerstandsthermometer Nr. 32.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $R_t / R_0$ | | $\Delta\left(\frac{R_t}{R_0}\right)\cdot 10^5$ | $\Delta t$ | $\Delta\left(\frac{R_t}{R_0}\right)\cdot 10^5$ | $\Delta t$ |
| | beobachtet | Gleich. 2a | beob. — Gleichung 2a | | beob. — graph. Ausgleich | |
| — 21,73° | 0,91345 | 0,91344 | + 1 | — 0,00° | + 2 | — 0,00° |
| — 27,46 | 0,89048 | 0,89051 | — 3 | + 0,01 | ± 0 | ± 0,00 |
| — 34,38 | 0,86278 | 0,86276 | + 2 | — 0,00 | + 4 | — 0,01 |
| — 34,73 | 0,86162 | 0,86136 | + 26 | — 0,06 | + 27 | — 0,07 |
| — 39,29 | 0,84287 | 0,84303 | — 16 | + 0,04 | — 17 | + 0,04 |
| — 50,24 | 0,79884 | 0,79891 | — 7 | + 0,02 | — 8 | + 0,02 |
| — 51,97 | 0,79203 | 0,79193 | + 10 | — 0,02 | + 9 | — 0,02 |
| — 52,09 | 0,79118 | 0,79144 | — 26 | + 0,06 | — 27 | + 0,07 |
| — 52,53 | 0,78977 | 0,78967 | + 10 | — 0,02 | + 9 | — 0,02 |
| — 82,14 | 0,66938 | 0,66937 | + 1 | — 0,00 | — 1 | + 0,00 |
| — 83,92 | 0,66222 | 0,66209 | + 13 | — 0,03 | + 11 | — 0,03 |
| — 95,95 | 0,61272 | 0,61276 | — 4 | + 0,01 | — 8 | + 0,02 |
| — 100,66 | 0,59331 | 0,59338 | — 7 | + 0,02 | — 10 | + 0,02 |
| — 103,47 | 0,58177 | 0,58180 | — 3 | + 0,01 | — 5 | + 0,01 |
| — 104,18 | 0,57891 | 0,57886 | + 5 | — 0,01 | + 3 | — 0,01 |
| — 109,50 | 0,55683 | 0,55688 | — 5 | + 0,01 | — 12 | + 0,03 |
| — 121,84 | 0,50577 | 0,50567 | + 10 | — 0,02 | — 5 | + 0,01 |
| — 132,46 | 0,46164 | 0,46133 | + 31 | — 0,07 | + 19 | — 0,05 |
| — 148,33 | 0,39471 | 0,39457 | + 14 | — 0,03 | + 9 | — 0,02 |
| — 148,99 | 0,39172 | 0,39178 | — 6 | + 0,01 | — 10 | + 0,02 |
| — 149,93 | 0,38770 | 0,38780 | — 10 | + 0,02 | — 14 | + 0,03 |
| — 182,98 | 0,24638 | 0,24640 | — 2 | + 0,00 | + 1 | — 0,00 |
| — 183,00 | 0,24629 | 0,24631 | — 2 | + 0,00 | ± 0 | ± 0,00 |
| — 183,03 | 0,24611 | 0,24618 | — 7 | + 0,02 | — 5 | + 0,01 |
| — 193,19 | 0,20220 | 0,20201 | + 19 | — 0,04 | + 1 | — 0,00 |
| — 193,49 | 0,20075 | 0,20070 | + 5 | — 0,01 | — 11 | + 0,02 |
| $t$ | Callendar-Gleichung | Gleich. 2a | Callendar-Gl. — Gl. 2a | | Callendar-Gleichung | — graph. Ausgl. |
| — 10,00° | 0,96022 | 0,96024 | — 2 | + 0,00° | + 2 | — 0,00° |
| — 20,00 | 0,92033 | 0,92035 | — 2 | + 0,00 | — 0 | + 0,00 |
| — 30,00 | 0,88032 | 0,88033 | — 1 | + 0,00 | + 2 | — 0,00 |
| — 40,00 | 0,84019 | 0,84018 | + 1 | — 0,00 | + 1 | ± 0,00 |
| — 50,00 | 0,79995 | 0,79988 | + 7 | — 0,02 | + 8 | — 0,02 |
| — 60,00 | 0,75959 | 0,75944 | + 15 | — 0,04 | + 14 | — 0,03 |

In Spalte 2 sind die für Thermometer Nr. 32 gültigen Widerstandsverhältnisse, wie sie aus den direkten Beobachtungen folgen, aufgeführt. Die nächste Spalte enthält die nach Formel (2a) be-

rechneten Werte von $R/R_0$. In Spalte 4 und 5 sind die Unterschiede sowohl im Widerstandsverhältnis als auch in der Temperatur, wie sie sich zwischen Beobachtung und Rechnung ergaben, aufgenommen. Spalte 6 und 7 enthalten zum Vergleich die entsprechenden Werte, für den Fall, daß an Stelle der Formel das früher benutzte Verfahren der graphischen Ausgleichung tritt. Diese Zusammenstellung zeigt, daß Formel 2a wohl geeignet ist, das graphische Verfahren zu ersetzen.

An ihrem Schluß enthält die Tabelle noch die Widerstandsverhältnisse für einige Temperaturen, die nach der Callendarschen Beziehung

$$R/R_0 = 1 + \alpha\,(100 + \delta)\,\frac{t}{100} - \alpha\delta\left(\frac{t}{100}\right)^2 \quad \cdots\cdots (3)$$

mit den Konstanten des Thermometers Nr. 32: $\alpha = 0{,}0030137$ und $\delta : 1{,}487$ berechnet sind. Man ersieht, daß Gleichung (2a) zwischen 0 und $-40^0$ innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Callendarschen Gleichung im Einklang steht. Erst unterhalb $-40^0$ treten deutliche Unterschiede hervor.

Um zu untersuchen, wie weit die Gleichung (2) auch für andere Platinthermometer gültig ist, kann auf Tabelle 12 der oben genannten Veröffentlichung vom Jahre 1913 zurückgegangen werden, in der innerhalb des Temperaturgebietes zwischen 0 und $-193^0$ für verschiedene Widerstandsverhältnisse $R_{32}$ die Unterschiede $R - R_{32}$ in bezug auf sieben Thermometer aus Platin verschiedener Reinheitsgrade gegeben wurden. Die Differenzen $R - R_{32}$ wurden seinerzeit nach Ausgleich der Beobachtungen durch die Gleichung (1) abgeleitet. Würde man in diese Gleichung den Wert von $R_{32}$ aus Gleichung (2) einsetzen, so erhielte man einen Ausdruck achten Grades für $t$. Die Rechnung ergibt aber, daß die Differenz $R - R_{32}$ mit einer Genauigkeit von wenigen Tausendstel Grad bereits durch Gleichungen mit nur zwei willkürlichen Konstanten von der Form

$$R - R_{32} = p\,\frac{t}{100} + q\left(\frac{t}{100}\right)^2 \quad \cdots\cdots\cdots (4)$$

darstellbar ist, so daß also für alle sieben Thermometer das Widerstandsverhältnis $R = r/r_0$ ebensogut durch eine Gleichung vierten Grades wiedergegeben werden kann wie für Thermometer Nr. 32.

Die Werte der Konstanten $p$ und $q$ sind für die genannten sieben Thermometer in folgender Tabelle zusammengestellt:

| | 1 | 7 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^6 p$ . | — 4979 | — 2716 | — 111 | — 105 | + 95 | — 32 | — 21 |
| $10^6 q$ . | — 188,4 | — 111,8 | + 38,8 | + 66,5 | ± 0,0 | — 44,3 | + 44,3 |

Der ähnliche Verlauf der Widerstandskurven verschiedener Platinthermometer oberhalb —200° ist auch aus den Messungen von Cath, Kamerlingh Onnes und Burgers[1]) zu entnehmen.

Bei den sieben genannten Thermometern besitzen die Koeffizienten $\alpha$ Werte zwischen 0,0038624 und 0,0039150 und die zugehörigen Koeffizienten $\delta$ Werte zwischen 1,510 und 1,482. Man kann also schließen, daß für Platinsorten, deren Koeffizienten innerhalb dieser Grenzen liegen, eine Eichung an nur zwei Punkten, etwa dem Sublimationspunkt der Kohlensäure und dem Siedepunkt des Sauerstoffs, genügt, und daß das Glied mit der vierten Potenz von $t$ aus Gleichung (2a) entnommen werden kann. Sind aber für ein Thermometer die Koeffizienten $\alpha$ und $\delta$ genügend genau bekannt, so daß sein Widerstandsverhältnis $R = r/r_0$ am Erstarrungspunkt des Quecksilbers ($t = -38{,}87$) daraus errechnet werden kann, so genügt es, das Thermometer nur noch an einem Punkt, am besten am Siedepunkt des Sauerstoffs, zu eichen, um die gesuchte Gleichung aufstellen zu können.

## Zusammenfassung.

1. Neue Vergleichungen von Platinwiderstandsthermometern mit dem Gasthermometer (Heliumfüllung) bestätigen, daß die Callendarsche Beziehung für die Abhängigkeit des Platinwiderstandes von der Temperatur innerhalb der Meßgenauigkeit bis herab zu etwa —40° Geltung hat.

2. Neue Messungen des Erstarrungspunktes von Quecksilber führen dazu, für diesen Fixpunkt die Temperatur $t = -38{,}87° + 0{,}01°$ anzunehmen.

3. Die Abhängigkeit des Platinwiderstandes $R$ von der Temperatur läßt sich zwischen 0 und —193° innerhalb der Meßgenauigkeit durch eine Gleichung vierten Grades von $t$, bei der die dritte Potenz von $t$ den Faktor 0 hat, darstellen:

$$r = R/R_0 = 1 + at + bt^2 + ct^4.$$

Die drei individuellen Konstanten dieser Gleichung werden durch Bestimmung des Widerstandsverhältnisses $r = R/R_0$ am Erstarrungs-

[1]) Cath, Kamerlingh Onnes u. Burgers, Leiden Comm. Nr. 152c, 1917.

punkt des Quecksilbers ($t = -38{,}87^0$), am normalen Sublimationspunkt der Kohlensäure ($t = -78{,}51^0$) und am normalen Siedepunkt des Sauerstoffs ($t = -183{,}00^0$) bestimmt. Der Widerstand $R_0$ bezieht sich auf die Temperatur des schmelzenden Eises.

Bei reinem Platin ($\alpha > 0{,}003\,86$ und $\delta < 1{,}51$) kann der Faktor $c = 0{,}000\,508\,065$ gesetzt werden, so daß zur Ermittelung der beiden Konstanten $a$ und $b$ die Eichung an zwei Fixpunkten genügt. Sind auch die Callendarschen Koeffizienten $\alpha$ und $\delta$ bekannt, so kann mit ihrer Hilfe $R/R_0$ am Quecksilberschmelzpunkt nach der Callendarschen Gleichung berechnet werden, so daß nur noch eine willkürliche Konstante zu ermitteln ist. Diese wird zweckmäßig durch Eichung des Thermometers am Sauerstoffsiedepunkt gefunden.

# Eine neue Bestimmung der normalen Siedepunkte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Von **F. Henning** und **W. Heuse** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. Februar 1924.)

1. Einleitung. Notwendigkeit genauer Bestimmung der Siedepunkte; bisherige Daten. 2. Versuchseinrichtung, Beschreibung des Gasthermometers und der Tensionsthermometer. 3. Die Siedepunkte von $O_2$, $N_2$ und $H_2$ bei Atmosphärendruck; Beobachtungen. 4. Die Abhängigkeit der Siedetemperatur des Sauerstoffs und des Stickstoffs vom Druck; Beobachtungen. 5. Beobachtungen mit dem Platinwiderstandsthermometer. 6. Zusammenfassung.

1. Einleitung. Die Siedetemperaturen, welche die drei Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff unter dem Druck einer Atmosphäre besitzen, sind für die Darstellung der Temperaturskale wichtige Fixpunkte. Es ist darum erwünscht, sie mit der höchsten erreichbaren Genauigkeit zu kennen. Der normale Siedepunkt des Sauerstoffs wurde bereits früher[1]) in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu $-183{,}01^0$ in der Skale eines Wasserstoffthermometers konstanten Volumens vom Anfangsdruck $p_0 = 740$ mm Quecksilber bestimmt. Die Messung wurde nicht direkt mit dem Gasthermometer durchgeführt, sondern mit zwei Platinwiderstandsthermometern (Nr. 29 und 30), die zuvor an das Gasthermometer angeschlossen waren. — Über den Siedepunkt des Stickstoffs liegen bisher keine eigenen Messungen vor. Wohl aber wurde bereits der Siedepunkt des Wasserstoffs[2]) unmittelbar mit zwei Heliumthermometern verschiedener Füllung, deren Anfangsdrucke $p_0 = 709$ und $p_0 = 777$ mm Hg betrugen, übereinstimmend zu $-252{,}80^0$ ermittelt.

Auf Grund neuerer Beobachtungen sind weitere Angaben über die genannten Fixpunkte, insbesondere den Arbeiten von Kamerlingh Onnes und seiner Mitarbeiter zu entnehmen. Doch ist zu bemerken, daß diese Autoren die Temperatur des Gasthermometers mittels eines Spannungskoeffizienten $\beta$ für das Gas berechnen, den sie nicht an dem Instrument selbst ermittelt haben. Sie setzen für Wasserstoff nach den Messungen von Kamerlingh Onnes und Boudin[3]) $\beta = 0{,}0036627$ bei $p_0 = 1000$ mm Hg und für Helium

[1]) F. Henning, Ann. d. Phys. **43**, 282, 1914.
[2]) F. Henning, ZS. f. Phys. **5**, 264, 1921.
[3]) Kamerlingh Onnes u. Boudin, Comm. Leiden Nr. 60, 1900.

unter Annahme des Koeffizienten $\gamma = 0{,}0036618$ für das ideale Gas nach den Messungen der Isothermen des Heliums $\beta = 0{,}0036614$ [1]) bei $p_0 = 1000$ mm Hg. Nach unseren [2]) Messungen haben bei demselben Anfangsdruck Wasserstoff und Helium die Spannungskoeffizienten $\beta = 0{,}0036621$ und $\beta = 0{,}0036600$. Insbesondere ist der Wert für den Spannungskoeffzienten von Helium von uns durch zahlreiche Messungen immer wieder bestätigt worden, wobei verschiedene große Gefäße aus Jenaer Glas 59$^{III}$ und auch ein Gefäß aus Platiniridium verwendet wurden. Wegen dieser Unterschiede in den Spannungskoeffizienten ist schon von vornherein zu erwarten, daß zwischen den Leidener und den Charlottenburger Temperaturmessungen Differenzen vorhanden sein müssen, die in den tiefsten Temperaturen bis zu 0,1° betragen können.

Nach den letzten Veröffentlichungen haben die Leidener Messungen folgende Werte für die normalen Siedepunkte ergeben:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff . . . . . | $t = -182{,}95^0$ [3]) |
| Stickstoff . . . . . | $t = -195{,}78^0$ [3]) |
| Wasserstoff . . . . . | $t = -252{,}75^0$ [4]) |

Eine andere Bestimmung des Sauerstoffsiedepunktes ist kürzlich von Keyes, Townshend und Young [5]) ausgeführt worden. Diese Autoren maßen die Temperatur mit einem Widerstandsthermometer, das an ein Wasserstoffthermometer von 763 mm Hg Anfangsdruck angeschlossen war. Der Spannungskoeffizient dieses Thermometers wurde zu $\beta = 0{,}0036624$ aus einer Zustandsgleichung berechnet, aus der die zweifellos nicht zutreffende Beziehung $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = 0$ folgt. Diese Zustandsgleichung besagt also, daß ein Gasthermometer konstanten Volumens keiner Korrektur auf die thermodynamische Skale bedarf. Aus diesen Gründen wird der von den amerikanischen Autoren gefundene Wert $t = -182{,}94^0$ für den normalen Siedepunkt des Sauerstoffs nicht als einwandfrei betrachtet werden können.

2. Versuchseinrichtung. Bei unseren neuen Messungen wurde stets Helium als gasthermometrische Substanz verwendet, das vor Wasserstoff den Vorzug geringerer Korrektionen auf die thermodynamische Skale besitzt. Außerdem wurden die Hauptmessungen

---

[1]) Cath u. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 156a, 1922.
[2]) F. Henning u. W. Heuse, ZS. f. Phys. 5, 285, 1921.
[3]) Onnes-Festschrift II, 1923.
[4]) H. K. Onnes u. Pelacios Martinez, Comm. Leiden Nr. 156b, 1922.
[5]) Keyes, Townshend u. Young, Journ. of Math. and Phys. Massach. Inst. of Technol. 1, 243, 1922.

mit einem Gefäß (aus Jenaer Glas 59$^{III}$) von 300 ccm Volumen ausgeführt, bei dem im Vergleich zu dem früheren Gefäß von 100 ccm Inhalt der schädliche Raum von geringerem Einfluß ist. Die gleichzeitig mit dem größeren Gefäß verwendete manometrische Einrichtung gestattete etwas höhere Genauigkeit bei der Ablesung der Quecksilberhöhen. Sie ist bereits früher [1]) beschrieben. Das größere Gefäß wurde mit zwei verschiedenen Heliumfüllungen beschickt, die im folgenden als G I und G II bezeichnet werden. Das kleinere Gefäß (100 ccm) wurde auch zur Ausführung von Siedepunktsmessungen bei vermindertem Druck herangezogen. Es wurden mit ihm drei Meßreihen mit drei verschiedenen Heliumfüllungen durchgeführt, die im folgenden kurz als K I, K II und K III bezeichnet werden. Der Druck des Gases war so bemessen, daß er in allen fünf Fällen nahe 1000 mm Hg bei 0° betrug. Der Spannungskoeffizient des Gases wurde bei jeder der fünf Füllungen von neuem gemessen und für ihn innerhalb der Fehlergrenzen stets der bereits oben genannte Wert 0,003 6600 gefunden.

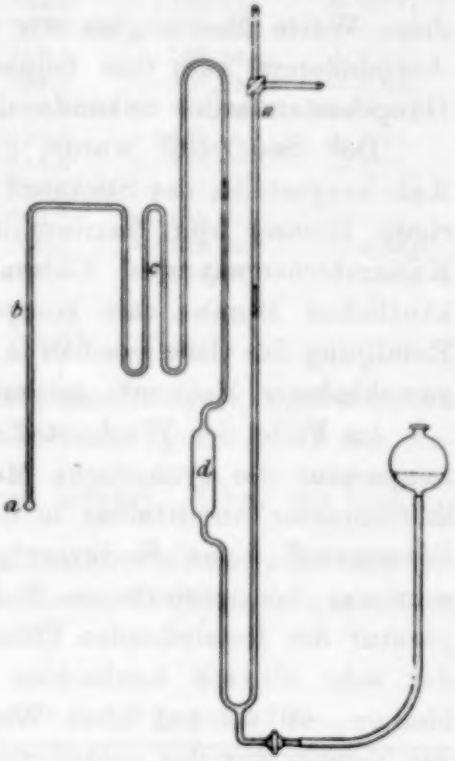


Fig. 1.

Gegenüber der früheren Bestimmung des Sauerstoffsiedepunktes ist insofern noch eine Verbesserung eingetreten, als die Temperaturmessung jetzt nicht mit dem geeichten Platinwiderstand, sondern unmittelbar mit dem Gasthermometer erfolgte. Die Platinthermometer Nr. 29 und Nr. 30 sind jetzt lediglich zur Kontrolle der Messungen mit in den Kreis der Beobachtungen hineingezogen worden.

Die Siedepunkte von Sauerstoff und Stickstoff ermittelten wir nach der statischen Methode. Die Gase befanden sich nach Art der Stockschen Thermometer unter Quecksilberabschluß in einer Glasapparatur (Fig. 1). In das Bad tiefer Temperatur wurde das Kölbchen *a* und ein Teil des Rohres *b* (Durchmesser 2,5 mm) eingetaucht, das durch die Glasfeder *c* mit dem Vorratsraum *d* von etwa 50 ccm

[1]) F. Henning u. W. Heuse, ZS. f. Phys. 5, 286, 1921.

und dem Quecksilbermanometer (Durchmesser der Quecksilbersäulen 10 mm) verbunden ist. Bei Siededrucken in der Nähe der Atmosphäre kommunizierte das Glasrohr *e* mit der Atmosphäre, bei geringen Siededrucken dagegen mit dem Vakuumraum einer Quecksilberpumpe, um die Druckmessung stets an möglichst kurzen Quecksilbersäulen ausführen zu können. Die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen wurde mit einem Kathetometer abgelesen. Die Ampulle *d* diente auch zur Prüfung der Reinheit des Gases, da gefordert werden mußte, daß bei gegebener Temperatur der abgelesene Dampfdruck unverändert blieb, gleichgültig, ob das Volumen *d* mit Quecksilber oder Gas gefüllt war. Auf diese Weise überzeugten wir uns, daß der Füllung des Dampfdruckthermometers kein Gas beigemischt war, das bei Verflüssigung des Hauptbestandteiles unkondensierbar blieb.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von übermangansaurem Kali hergestellt; der Stickstoff wurde teils durch Mischen einer wässerigen Lösung von Natriumnitrid mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat und Chlorammonium entwickelt, teils aus einer käuflichen Bombe mit komprimiertem Stickstoff entnommen. Die Reinigung der Gase geschah in der üblichen Weise. Die Stickstoffproben verschiedener Herkunft zeigten im Siedepunkt keinerlei Unterschied.

Im Falle des Wasserstoffs wurde bei der Bestimmung der Siedetemperatur die dynamische Methode angewandt, indem wir das Gasthermometer unmittelbar in die siedende Flüssigkeit einführten. Da Wasserstoff keine Siedeverzüge aufweist und normalerweise keine schwerer kondensierbaren Beimischungen enthält, liefert die Temperatur der freisiedenden Flüssigkeit einen ausgezeichneten Festpunkt, der sehr einfach beobachtet werden kann. Es muß dahingestellt bleiben, ob die auf diese Weise ermittelte Siedetemperatur sich von der Temperatur des gesättigten Dampfes merklich unterscheidet. Das Gas wurde in der Reichsanstalt von Herrn Dr. Meissner verflüssigt, dem wir für seine Mühewaltung bestens danken.

Beim Sauerstoff- und Stickstoffpunkt dienten als Badflüssigkeit technisch reiner flüssiger Sauerstoff und flüssiger Stickstoff, die das Sauerstoffwerk Borsigwalde zur Verfügung stellten. Ohne dieses Entgegenkommen hätten wir einen großen Teil unserer Versuche nicht ausführen können. Wir sind darum dem Werk und seinem Leiter Herrn Dipl.-Ing. Scholler zu großem Dank verpflichtet. Die verflüssigten Gase siedeten teils an der freien Atmosphäre, teils unter reduziertem Druck und wurden mittels eines elektromagnetisch betriebenen Pumprührers oder eines Turbinenrührers mit abgedichteter Achse durchmischt.

**Die Siedepunkte von $O_2$, $N_2$ und $H_2$ bei normalem Atmosphärendruck.** Alle auf den Siedepunkt des Sauerstoffs bei Drucken in der Nähe von 760 mm Hg bezüglichen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1. Siedepunkt des Sauerstoffs bei 760 mm.

| Datum | Gas-therm. | $t$ He-Therm. | $p$ mm Hg | $t_N$ $p = 760$ mm | $\Delta t_N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3. Nov. 1921 . . . | G I | $-182{,}97_4^0$ | 766,1 | $-183{,}05_1^0$ | $-0{,}02_7$ |
| 4. „ . . . | G I | $-182{,}97_9$ | 762,4 | $-183{,}01_2$ | $+0{,}01_2$ |
| 10. „ . . . | G I | $-182{,}87_7$ | 773,2 | $-183{,}04_4$ | $-0{,}02_0$ |
| 3. März 1922. . . | K I | $-182{,}90_0$ | 769,3 | $-183{,}00_7$ | $+0{,}01_7$ |
| 9. Juni . . . | G I | $-183{,}07_1$ | 758,5 | $-183{,}05_2$ | $-0{,}02_8$ |
| 9. „ . . . | K II | $-183{,}05_3$ | 759,6 | $-183{,}04_7$ | $-0{,}02_3$ |
| 10. „ 1923. . . | K II | $-183{,}10_2$ | 752,5 | $-183{,}00_7$ | $+0{,}01_7$ |
| 15. „ . . . | K II | $-183{,}07_1$ | 756,6 | $-183{,}02_8$ | $-0{,}00_4$ |
| 16. „ . . . | G I | $-183{,}10_5$ | 757,2 | $-183{,}07_0$ | $-0{,}04_6$ |
| 22. Aug. . . . | G II | $-182{,}95_1$ | 763,7 | $-182{,}99_8$ | $+0{,}02_6$ |
| 5. Sept. . . . | G II | $-182{,}91_1$ | 765,5 | $-182{,}98_0$ | $+0{,}04_4$ |
| 13. „ . . . | G II | $-183{,}11_0$ | 750,2 | $-182{,}98_6$ | $+0{,}03_8$ |
| Mittel . . . . | — | $-183{,}00_9$ | $761{,}2_3$ | $-183{,}02_4$ | — |
| | — | $-183{,}02_5$ | 760,00 | — | — |

Die Reduktion der mit dem Heliumthermometer beobachteten Temperatur $t$ auf die normale Siedetemperatur $t_N$ ist unter der Annahme des Quotienten $\frac{dp}{dt} = 79$ mm/Grad erfolgt. Über die Bestimmung dieser Größe wird weiter unten berichtet. Mittelt man die mit jeder Füllung der Gasthermometer gefundenen Ergebnisse gesondert, so erhält man Tabelle 2.

Tabelle 2. Normaler Siedepunkt des Sauerstoffs.

| Gasthermometer | Zahl d. Beobacht. | $t$ He-Therm. | $p$ mm Hg | $t_N$ He-Therm. | $\Delta t_N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| G I . . . . . | 5 | $-183{,}00_1^0$ | 763,5 | $-183{,}04_5^0$ | $-0{,}02_6^0$ |
| G II . . . . . | 3 | $-182{,}99_1$ | 759,8 | $-182{,}99_4$ | $+0{,}02_5$ |
| K I . . . . . | 1 | $-182{,}90_0$ | 769,3 | $-183{,}00_8$ | $+0{,}01_1$ |
| K II . . . . . | 3 | $-183{,}07_5$ | 756,2 | $-183{,}02_7$ | $-0{,}00_8$ |
| Mittel . . . . | — | $-182{,}99_2$ | $762{,}2_0$ | $-183{,}01_9$ | — |
| | — | $-183{,}02_0$ | $760{,}0_0$ | — | — |

Das Schlußmittel der Tabelle 2 ist von demjenigen der Tabelle 1 nur unwesentlich verschieden. Nach unseren Messungen nehmen wir als den wahrscheinlichsten Wert für den normalen Siedepunkt des Sauerstoffs in der Skale unserer Heliumthermometer die Temperatur $t = -183{,}02_0 + 0{,}02^0$ an.

Die auf den normalen Siedepunkt des Stickstoffs bezüglichen Zahlen sind in Tabelle 3 und 4 enthalten.

Tabelle 3. Der normale Siedepunkt des Stickstoffs.

| Datum | Gastherm. | $t$ He-Therm. | $p$ mm Hg | $t_N$ He-Therm. $p = 760$ mm | $\Delta t_N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 15. Sept 1922 . . . | G II | $-195{,}835^0$ | 803,9 | $-195{,}814^0$ | $+0{,}017^0$ |
| 5. Okt. . . . | G II | $-195{,}387$ | 798,8 | $-195{,}811$ | $+0{,}020$ |
| 5. „ . . . | K II | $-195{,}341$ | 807,0 | $-195{,}855$ | $-0{,}024$ |
| 7. Dez. . . . | K II | $-195{,}510$ | 790,2 | $-195{,}840$ | $-0{,}009$ |
| 15. Sept. 1923 . . | K III | $-195{,}131$ | 824,3 | $-195{,}833$ | $-0{,}002$ |
| Mittel . . . . | — | $-195{,}341$ | $804{,}8_4$ | $-195{,}831$ | — |
| | — | $-195{,}831$ | 760,0 | — | — |

Tabelle 4. Der normale Siedepunkt des Stickstoffs.

| Gasthermometer | Zahl d. Beobacht. | $t$ He-Therm. | $p$ mm Hg | $t_N$ He-Therm. | $\Delta t_N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| G II . . . . . | 2 | $-195{,}361^0$ | 801,4 | $-195{,}814^0$ | $+0{,}016^0$ |
| K II . . . . . | 2 | $-195{,}426$ | 798,6 | $-195{,}848$ | $-0{,}018$ |
| K III . . . . . | 1 | $-195{,}131$ | 824,3 | $-195{,}827$ | $+0{,}003$ |
| Mittel . . . . | — | $-195{,}306$ | $808{,}1_0$ | $-195{,}830$ | — |
| | — | $-195{,}830$ | 760,0 | — | — |

Die Reduktion auf den normalen Siedepunkt ist in erster Näherung mit dem Quotienten $\frac{dp}{dt} = 91{,}7$ mm/Grad auszuführen; über die genauere hier angewendete Reduktion wird weiter unten berichtet. Nach unseren Messungen gilt als wahrscheinlichster Wert für den normalen Siedepunkt des Stickstoffs in der Skale des Heliumthermometers mit dem Anfangsdruck $p_0 = 1000$ mm Hg die Temperatur $t = -195{,}83_1^0 \pm 0{,}02^0$.

Über den Siedepunkt des Wasserstoffs wurde nur noch eine Meßreihe ausgeführt, und zwar am 11. Oktober 1923 mit dem großen Gasthermometer und der zweiten Heliumfüllung. Als Mittelwert einer Reihe gut übereinstimmender Einzelbeobachtungen ergab sich bei dem Barometerstand $p = 749{,}6$ mm Hg die Siedetemperatur zu $t = -252{,}87_3^0$. Die Reduktion auf den Druck 760 mm Hg wurde mit dem von Kamerlingh Onnes angegebenen Quotienten $\frac{dp}{dt} = 225$ mm/Grad vorgenommen und lieferte den normalen Siedepunkt des Wasserstoffs in unserer Heliumgasskale zu $t = -252{,}82_7^0$.

Um nun die früher von uns ermittelten Siedepunkte mit den jetzt gewonnenen Zahlen vergleichen zu können, ist es am zweckmäßigsten, alle Temperaturen in der thermodynamischen Skale auszudrücken. Wir bedienen uns zu diesem Zwecke der Zahlen, die Cath und Kamerlingh Onnes[1]) für den Unterschied $t_{therm.} - t_1$ zwischen der Temperatur $t_{therm.}$ in der sogenannten Avogadro-Skale, die wir der thermodynamischen Skale gleich erachten, und der Temperatur $t_1$ eines Gasthermometers konstanten Volumens vom Anfangsdruck $p_0 = 1000$ mm Hg aus den $p.v$-Isothermen der Gase abgeleitet haben. Es sind dies für den hier in Betracht kommenden Temperaturbereich folgende Zahlen:

Tabelle 5.

Gasthermometrische Korrektion auf die thermodynamische Skale.

| $t_{therm.}$ | Helium $t_{therm.} - t_1$ | Wasserstoff $t_{therm.} - t_1$ | $t_{therm.}$ | Helium $t_{therm.} - t_1$ |
|---|---|---|---|---|
| $-183^0$ | $0{,}016^0$ | $0{,}056^0$ | — | — |
| $-185$ | 0,016 | 0,057 | $-200^0$ | $0{,}020^0$ |
| $-190$ | 0,017 | 0,061 | $-205$ | 0,022 |
| $-195$ | 0,018 | 0,065 | $-253$ | 0,038 |

Es wurde früher[2]) ermittelt, daß ein Heliumthermometer konstanter Dichte vom Anfangsdruck $p_0 = 760$ mm bei $-193^0$ um $0{,}04^0$ höher zeigt als ein gleichartiges Wasserstoffthermometer. Nach Tabelle 5 ergibt sich jene Differenz in guter Übereinstimmung hiermit zu $0{,}035^0$.

In Tabelle 6 sind unsere früheren mit den jetzigen Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle 6.

| Jahr der Veröffentlichung | Gasthermometer | | Normaler Siedepunkt | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Füllung | $p_0$ mm Hg | Gas | $t$ Gasskale | $t_{therm.}$ |
| 1914 . . . . . | $H_2$ | 740 | $O_2$ | $-183{,}00_7^0$ | $-182{,}96_6^0$ |
| 1924 . . . . . | He | 1000 | $O_2$ | $-183{,}02_0$ | $-183{,}00_4$ |
| 1924 . . . . . | He | 1000 | $N_2$ | $-195{,}83_1$ | $-195{,}81_3$ |
| 1921 . . . . . | He | 709 | $H_2$ | $-252{,}798$ | $-252{,}770$ |
| | He | 777 | $H_2$ | $-252{,}804$ | $-252{,}774$ |
| 1924 . . . . . | He | 1000 | $H_2$ | $-252{,}82_7$ | $-252{,}78_9$ |

[1]) Cath u. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Nr. 156a, 1922.
[2]) Henning, l. c. 1921.

Als das Ergebnis unserer Messungen betrachten wir folgende Werte für die normalen Siedepunkte in der thermodynamischen Skale

| | |
|---|---|
| Sauerstoff . . . . . | $-183{,}00^0 \pm 0{,}02^0$ |
| Stickstoff . . . . . | $-195{,}81 \pm 0{,}02$ |
| Wasserstoff . . . . . | $-252{,}78 \pm 0{,}02$. |

Durch die Unterschiede, welche sich bei der Beobachtung mit verschiedenen Gasthermometern ergaben, sind wir genötigt, unsere Fehlergrenzen verhältnismäßig weit zu stecken. Die wesentliche Ursache für die Größe dieser Fehlergrenze ist bisher nicht aufgeklärt. Es ist möglich, daß sie in der teilweisen Adsorption des Meßgases an der Oberfläche des Gases zu suchen ist. Übrigens wurden auch im Leidener Laboratorium zu verschiedenen Zeiten Werte für die normalen Siedepunkte ermittelt, die sich um mehrere Hundertstel Grad unterscheiden. So liegt z. B. der oben genannte Wert für den Wasserstoffsiedepunkt nach Kamerlingh Onnes und Palacios Martinez um 0,04° tiefer als ihn Cath und Kamerlingh Onnes[1]) im Jahre 1917 fanden.

4. Die Abhängigkeit der Siedetemperatur des Sauerstoffs und des Stickstoffs vom Druck. Um die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Dampfdruck zu bestimmen, wurde eine Anzahl weiterer Messungen ausgeführt.

Die auf Sauerstoff bezüglichen Daten sind, soweit sie sich auf Drucke unterhalb 750 mm Hg beziehen, in Tabelle 8 zusammengestellt. Die graphische Darstellung ergab, daß alle Beobachtungen, bei denen die Temperaturmessungen mit dem großen Gasthermometer und der ersten Heliumfüllung ausgeführt wurden, systematisch von den übrigen abweichen. Der Unterschied liegt in dem Sinne, daß die Temperatur mit G I um 0,03° tiefer gemessen wurde als mit den anderen Gasthermometern. Bereits aus Tabelle 2 folgt, daß die Angaben von G I in gleicher Weise von dem Mittel der Angaben aller benutzten Gasthermometer abweichen. Es erscheint darum berechtigt, die mit G I ermittelten Temperaturen um 0,03° zu erhöhen. Dies ist in der mit $t_{\text{korr.}}$ überschriebenen Spalte geschehen.

Die berechneten Werte der Siedetemperaturen $t_{\text{ber.}}$ sind aus der Formel

$$\log p_{\text{mm}} = -\frac{379{,}95}{T} - 0{,}0096219\,T + 1{,}75 \log T + 4{,}539\,39 \quad (1)$$

abgeleitet, in der $T = t + 273{,}20^0$ zu setzen ist. Aus dieser Formel folgen die Zahlen der Tabelle 7. Die Differentiation liefert für $T = -183{,}00 + 273{,}20 = 90{,}20^0$ und $p = 760$ mm Hg in Überein-

[1]) Cath u. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Nr. 152a, 1917.

stimmung mit der oben (Tabelle 1 und 2) benutzten Zahl der Differentialquotienten $\frac{dp}{dt} = 79{,}1$ mm/Grad.

Tabelle 7.

Tabellarische Darstellung der Formel

$$\log p_{mm} = -\frac{379{,}95}{T} - 0{,}0096219\,T + 1{,}75 \log T + 4{,}539\,39.$$

| $t_{therm.}$ | $p_{mm}$ | $\Delta p$ | $t_{therm.}$ | $p_{mm}$ | $\Delta p$ | $t_{therm}$ | $p_{mm}$ | $\Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 183° | 760,0 | | — 191° | 300,1 | | — 199° | 95,1 | |
| | | 76,5 | | | 36,7 | | | 14,8 |
| — 184 | 683,5 | 70,5 | — 192 | 263,4 | 33,0 | — 200 | 80,8 | 12,9 |
| — 185 | 613,0 | 64,7 | — 193 | 230,4 | 29,6 | — 201 | 68,3 | 10,8 |
| — 186 | 548,3 | 59,2 | — 194 | 200,8 | 26,5 | — 202 | 57,5 | 9,3 |
| — 187 | 489,1 | 54,2 | — 195 | 174,3 | 23,5 | — 203 | 48,2 | 8,1 |
| — 188 | 434,9 | 49,4 | — 196 | 150,8 | 21,0 | — 204 | 40,1 | 6,9 |
| — 189 | 385,5 | 44,8 | — 197 | 129,8 | 18,5 | — 205 | 33,2 | |
| — 190 | 340,7 | 40,6 | — 198 | 111,3 | 16,2 | | | |

Es ist zu bemerken, daß die von uns ermittelte Dampfdruckkurve in naher Übereinstimmung mit den von Cath[1]) ausgeführten Beobachtungen steht. Zwischen — 188 und — 201° erreichen die Unterschiede bei der absoluten Temperaturbestimmung nirgends 0,01°. In der Nähe von — 183 und — 205° ordnen wir den Dampfdrucken 0,02 bis 0,03° tiefere Temperaturen zu als Cath.

Tabelle 8.

Beobachtungen der Sättigungstemperatur des Sauerstoffs für Drucke unterhalb 1 Atm.

| Datum | Gasthermometer | | | $t_{therm.}$ | Sättigungsdruck | | $t_{ber.} - t_{therm.}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Füllung | $t$ Grad | $t_{korr.}$ Grad | Grad | $p$ mm Hg | $t_{ber}$ Grad | Grad |
| 14. Nov. 1921 | G I | $-189{,}94_9$ | $-189{,}91_9$ | —189,90 | 347,3 | —189,85 | + 0,05 |
| 15. „ | G I | $-185{,}77_7$ | $-187{,}74_7$ | —185,73 | 564,8 | —185,74 | — 0,01 |
| 21. „ | G I | $-189{,}39_6$ | $-189{,}36_6$ | —189,35 | 369,6 | —189,35 | ± 0,00 |
| 22. „ | G I | $-184{,}46_3$ | $-184{,}43_3$ | —184,42 | 653,1 | —184,43 | — 0,01 |
| 22. „ | G I | $-183{,}93_8$ | $-183{,}90_8$ | —183,89 | 691,1 | —183,90 | — 0,01 |
| 1. Dez. | G I | —194,047 | $-194{,}01_7$ | —194,00 | 202,1 | —193,96 | + 0,04 |
| 2. „ | G I | $-190{,}78_6$ | $-190{,}75_6$ | —190,74 | 311,5 | —190,72 | + 0,02 |
| 25. April 1922 | K II | $-191{,}93_2$ | — | —191 91 | 267,0 | —191,90 | + 0,01 |
| 26. „ | K II | $-192{,}65_6$ | — | —192,64 | 242,3 | —192,64 | ± 0,00 |
| 10. Juni | K II | $-188{,}64_5$ | — | —188,63 | 404,4 | —188,62 | + 0,01 |
| 17. „ | K II | $-188{,}86_8$ | — | —188,85 | 392,4 | —188,86 | — 0,01 |
| 7. Sept. 1923 | K III | $-191{,}25_5$ | — | —191,24 | 291,2 | —191,24 | ± 0,00 |
| 25. Okt. | K III | $-199{,}56_6$ | — | —199,55 | 87,2 | —199,55 | ± 0,00 |
| 13. Nov. | K III | $-204{,}74_7$ | — | —204,72 | 35,1 | —204,72 | ± 0,00 |

[1]) P. G. Cath, Leiden Comm. Nr. 152 d, 1918.

Den Temperaturkoeffizienten für den Sättigungsdruck des Stickstoffs haben wir aus einigen Beobachtungen mit der zweiten Füllung des kleinen Thermometergefäßes am 7. Dezember 1922 bestimmt. Stellt man diese Messungen durch die Nernstsche Dampfdruckgleichung dar, so erhält man die Beziehung

$$\log p_{mm} = -\frac{301{,}91}{T} - 0{,}0090272\,T + 1{,}75\log T + 4{,}17643. \quad (2)$$

Hieraus folgt der normale Siedepunkt zu $t_N = -195{,}83^0$, wie er sich allein nach den Messungen mit Thermometer K II in der thermodynamischen Skale ergab. Ferner folgt aus der Formel, daß den Drucken $p$ die nachstehend aufgeführten Temperaturerhöhungen $t - t_N$ über dem normalen Siedepunkt entsprechen.

Tabelle 9.

| $p$ mm | $t - t_N$ | $p$ mm | $t - t_N$ |
|---|---|---|---|
| 798,6 | 0,422 | 808,1 | 0,524 |
| 801,4 | 0,453 | 824,3 | 0,696 |

Mit diesen Daten sind die in Tabelle 4 zusammengestellten Siedepunktsbestimmungen des Stickstoffs auf den Druck 760 mm reduziert worden.

In Tabelle 10 sind die Beobachtungen mit den Ergebnissen der Formel (2) verglichen. Da nur vier Messungen vorhanden sind, aus denen drei willkürliche Konstante bestimmt werden mußten, liefert die Tabelle kein Urteil über die Genauigkeit der Messungen.

Tabelle 10. Beobachtungen vom 7. Dezember 1922 mit K II über den Sättigungsdruck des Stickstoffs.

| $t$ He-Therm. | $t_{korr.}$ | $p$ mm Hg | $t_{ber.}$ | $t_{ber.} - t_{korr.}$ |
|---|---|---|---|---|
| — 195,426 | — 195,41 | 798,6 | — 195,41 | ± 0,00 |
| — 200,570 | — 200,55 | 418,9 | — 200,55 | ± 0,00 |
| — 203,140 | — 203,12 | 292,7 | — 203,11 | + 0,01 |
| — 205,350 | — 205,33 | 209,4 | — 205,33 | ± 0,00 |

5. Beobachtungen mit den Platinwiderstandsthermometern Nr. 29 und 30. Wie bereits oben bemerkt, wurden zur Kontrolle der Beobachtungen häufig neben dem Gasthermometer und dem Tensionsthermometer auch die Platinthermometer Nr. 29 und 30 beobachtet, deren gläserne Schutzrohre mit Öffnungen versehen waren, so daß die flüssigen Gase unmittelbar mit den Platindrähten in Berührung kamen. Es zeigte sich auch hier wieder, daß die Messungen

mit dem großen Gasthermometer und der ersten Heliumfüllung etwas andere Werte für die Widerstände der Platinthermometer lieferten als die Beobachtungen mit den anderen Gasfüllungen. Wir erzielten befriedigende Übereinstimmung, wenn wir, ebenso wie bei den Dampfdruckmessungen, auch hier die Temperaturangaben bei der Füllung G I um den Betrag 0,03° erhöhten. Im Anschluß an eine früher gegebene Gleichung konnten wir das Widerstandsverhältnis $R_t/R_0$ von Thermometer 29 zwischen $-183$ und $-195°$ durch die Beziehung

$$\log (R_t/R_0 - 0{,}00380) = -1{,}54977 + 0{,}68521 \log T - \frac{36{,}58530}{T}$$

darstellen. Thermometer Nr. 30 besitzt höhere Werte für das Widerstandsverhältnis $R_t/R_0$, und zwar beläuft sich der Unterschied im angegebenen Temperaturgebiet konstant auf 0,00007.

Es ergaben sich (ohne Rücksicht auf die Temperaturmessung) folgende Werte für die Widerstandsverhältnisse bei den normalen Siedepunkten der drei Gase:

| Siedepunkt von | $(R_t/R_0)$ 29 | $(R_t/R_0)$ 30 |
|---|---|---|
| Sauerstoff . . . . . | 0,246 10 | 0,246 17 |
| Stickstoff . . . . . | 0,190 71 | 0,190 78 |
| Wasserstoff . . . . . | 0,007 414 | — |

Nach den Beobachtungen vom Jahre 1914 ergab sich beim normalen Sauerstoffsiedepunkt für Nr. 29: $R_t/R_0 = 0{,}24611$ und für Nr. 30: $R_t/R_0 = 0{,}24623$. Während hiernach der Unterschied in den Widerstandsverhältnissen beider Thermometer $12 \cdot 10^{-5}$ betrug, wurde er in näherer Übereinstimmung mit den letzten Messungen im Jahre 1913 [1]) zu $8 \cdot 10^{-5}$ und im Jahre 1921 zu $6 \cdot 10^{-5}$ gefunden. Den Differenzen dieser Zahlen entsprechen Temperaturunterschiede von nur 0,01 bis 0,02°. Beim Wasserstoffsiedepunkt ergab sich im Jahre 1921 für Nr. 29 $R_t/R_0 = 0{,}007398$, für Nr. 30 $R_t/R_0 = 0{,}007370$. Der neuerdings für Nr. 29 beobachtete Wert unterscheidet sich hiervon um einen Betrag, der einer Temperaturänderung von nur 0,02° entspricht.

Aus diesen Messungen ist zu schließen, daß sich die verwendeten Widerstandsthermometer, und zwar besonders Nr. 29, als sehr zuverlässig erwiesen haben.

Zusammenfassung. Die normalen Siedepunkte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff sind unter Verwendung von zwei

[1]) F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 635, 1913.

Gasthermometern verschiedener Größe und fünf verschiedenen Heliumfüllungen bestimmt worden. In der thermodynamischen Skale wurden für diese thermometrisch wichtigen Fixpunkte folgende Werte gefunden:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff . . . . . | $-183{,}00^0 \pm 0{,}02^0$ |
| Stickstoff . . . . . | $-195{,}81 \pm 0{,}02$ |
| Wasserstoff . . . . . | $-252{,}78 \pm 0{,}02$. |

Für die Abhängigkeit der Sauerstoffsiedetemperatur vom Druck ergab sich

$$\log p_{mm} = -\frac{379{,}95}{T} - 0{,}0096219\,T + 1{,}75 \log T + 4{,}53939.$$

Diese Gleichung gilt zwischen $-183$ und $-205^0$; in ihr ist $T = 273{,}20^0 + t$ zu setzen.

Die seit 12 Jahren häufig in tiefer Temperatur verwendeten Widerstandsthermometer haben sich als sehr zuverlässig erwiesen. Bei $-183^0$ konnte keine Widerstandsänderung nachgewiesen werden, die einer Temperaturänderung von mehr als $0{,}01^0$ entspricht.

# Über die Geigersche Zählkammer.

Von **Walther Kutzner** in Berlin.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1924.)

**Es wird durch eine Reihe von Versuchen mit einer Geigerschen Kammer gezeigt, daß nicht der Raum in der Nähe der Spitze maßgebend ist für die Zählung, sondern daß die zu zählenden $\alpha$-Teilchen, jedenfalls bei der angewandten Kammerform, auf ganz bestimmten Bahnen in der Kammer verlaufen müssen.**

Im Jahre 1913 gab H. Geiger[1]) eine Methode an, die es ermöglicht $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Strahlen radioaktiver Präparate, sowie, wie sich herausgestellt hat[2]), auch einzelne Röntgenstrahlimpulse zu zählen. Die Methode beruht auf der Auslösung von Spitzenentladungen und ist seitdem unter der Bezeichnung „Geigersche Spitzenkammer" schon vielfach[3]) angewandt worden. Für die Verwendung zu quantitativen Zwecken, z. B. Zählungen von $\alpha$-Strahlen, ist nun die wichtigste Forderung, daß der Apparat alle auf derselben Bahn in der Kammer verlaufenden Teilchen tatsächlich zählt. Denn allein die Feststellung, daß sich von einer bestimmten an die Kammer angelegten Spannung an die Teilchenzahl nicht ändert, genügt meines Erachtens nicht. Ob diese Forderung erfüllt ist, läßt sich einigermaßen einwandfrei nur entscheiden durch Vergleich mit der Szintillationsmethode. Solche Messungen sind unter anderen von mir angestellt worden[4]). Es ergab sich dabei eine Übereinstimmung der Zahl innerhalb etwa 5 Proz. In der Praxis arbeitet man nun fast nie mit Parallelbündeln, sondern mit mehr oder minder divergenten Strahlenbündeln. Hier taucht nun die weitere Frage auf, auf welchen Bahnen die Strahlen in der Kammer verlaufen müssen, um sicher gezählt zu werden. Die im folgenden beschriebenen Versuche sollen zur Klärung dieser Frage dienen.

Die Untersuchungen wurden mit einer Kammer folgender Form angestellt. Die Kammer war aus 0,2 mm starkem Kupferblech gepreßt und hatte das in Fig. 1 wiedergegebene Aussehen. Die Kammer war vorn mit einem 4 mm breiten Schlitz versehen, dessen Ränder gut gerundet waren, und der dann wieder mit einer Al-Folie von

---

[1]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913.

[2]) H. Behnken, G. Jaeckel u. W. Kutzner, ZS. f. Phys. **20**, 188—190, 1923.

[3]) Kovarik und McKeehan, Phys. ZS. **15**, 434, 1914; Kovarik, Phys. Rev. **13**, 272—280, 1919; Schrader, Phys. Rev. **6**, 292, 1915; Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 285, 1924.

[4]) Kutzner, ZS. f. Phys., l. c.

etwa 1 cm Luftäquivalent für $\alpha$-Teilchen (gearbeitet wurde mit Poloniumpräparaten) verschlossen war. Die Spitze war auf einen Platindraht von 0,5 mm Durchmesser angeschliffen. Platin, als Material für Spitzen, hat sich ganz vorzüglich bewährt. Denn die Kammer hat stets sehr gut gearbeitet, obgleich sie fast zwei Jahr lang benutzt worden ist. Räumlich war die Spitze zur Kammerwandung so an-

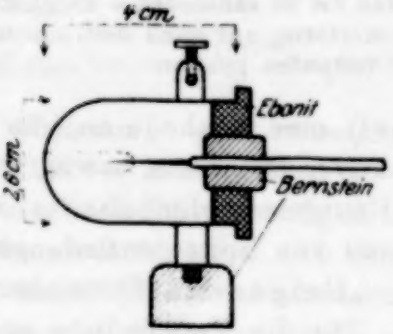



Fig. 1.

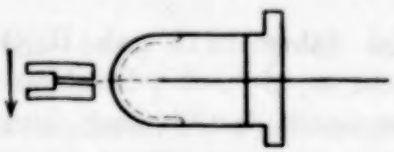


Fig. 3.

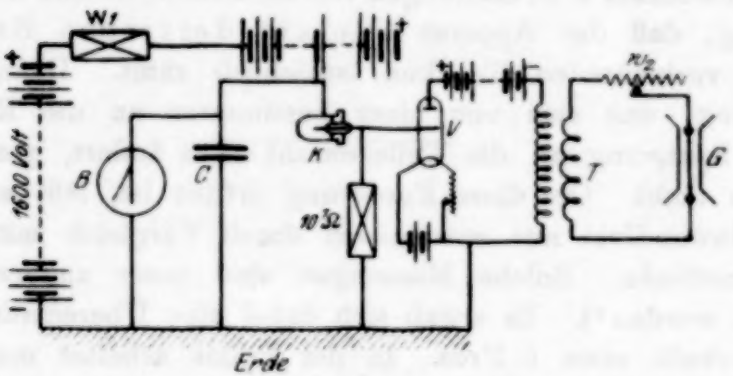



Fig. 2.

*K* Kammer, *T* Transformator, *B* Elektrometer, *V* Verstärkerröhre, *G* Saitengalvanometer, *C* Kondensator, $w_1$ Widerstand, der nur als Sicherung diente und auch fortbleiben kann, $w_2$ Widerstand zur Einstellung der Größe der Ausschläge des Saitengalvanometers.

geordnet, daß sie möglichst genau im Krümmungsmittelpunkt der vorderen Halbkugel stand (s. Fig. 1).

Alle weiter unten beschriebenen Versuche beziehen sich nur auf diese Anordnung. Die verschiedenen Versuche wurden ausgeführt mit Poloniumpräparaten. Zur Verwendung kamen fast parallele Bündel, da vor dem Präparat Blenden aus Messing angebracht waren, die eine Länge von 1 cm und Durchmesser von 0,5 mm und 1,2 mm hatten.

Die Schaltung der Kammer, wie sie zu den nachstehenden Versuchen verwandt wurde, ist aus Fig. 2 zu ersehen.

1. Verschiebung eines α-Strahlbündels, so daß der Verlauf der Strahlen in der Kammer parallel zur Spitze war (s. die schematische Fig. 3). Das Präparat war zu diesem Zweck an einem in senkrechter Richtung verschiebbaren Schlitten (Kathetometer)

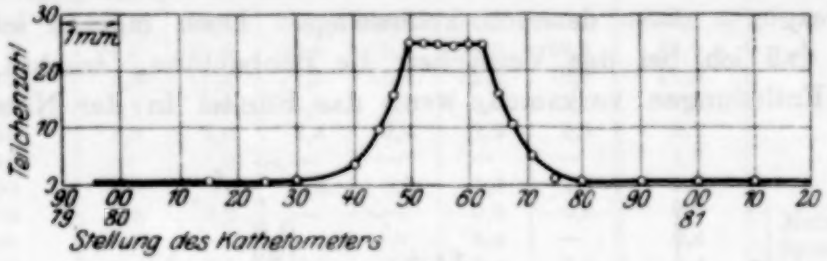



Fig. 4.

befestigt, die Kammer so aufgestellt, daß der Schlitz gleichfalls senkrecht stand. Tabelle 1 gibt das Resultat von sechs verschiedenen Messungen wieder.

Tabelle 1.

| Stellung des Kathetometers | Mittlere Teilchenzahl pro 2 Min. bei einer Beobachtungszeit von je 10 Min. | | | | | | Mittel aus 1—6 | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| 80,00 | 0,4 | 0,2 | — | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | Natürliche |
| 80,25 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | — | 0,2 | 0,4 | 0,4 | Störungen |
| 30 | — | — | — | 0,4 | — | — | 0,4 | |
| 40 | 1,6 | 2,8 | 3,8 | 3,6 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | |
| 45 | 11,4 | 5,2 | 14,2 | 8,2 | 10,8 | 7,2 | 9,5 | |
| 475 | — | 15,8 | 15,0 | 15,8 | — | 16,2 | 15,7 | |
| 50 | 24,6 | 23,8 | 23,8 | 25,2 | 25,2 | 25,4 | 24,7 | |
| 525 | — | 26,2 | 24,8 | 22,6 | 24,2 | 24,0 | 24,4 | |
| 55 | 24,0 | 23,4 | 24,6 | 24,0 | 24,6 | 24,2 | 24,1 | |
| 575 | — | 23,0 | 24,2 | 24,2 | 23,2 | 23,0 | 23,5 | |
| 60 | 24,0 | 21,0 | 24,0 | 24,2 | 25,2 | 25,2 | 24,0 | |
| 625 | — | 25,2 | 25,8 | 23,2 | 24,2 | 25,2 | 24,7 | |
| 65 | 15,0 | 15,8 | 14,8 | 15,6 | 14,0 | 16,8 | 15,3 | |
| 675 | — | 12,4 | 11,6 | 9,4 | 12,0 | 10,6 | 11,2 | |
| 70 | 2,6 | 3,4 | 3,2 | 3,6 | 3,8 | 3,4 | 3,8 | |
| 75 | — | 0,8 | 0,4 | 1,0 | — | 0,8 | 0,8 | |
| 80 | 0,8 | — | 0,2 | — | — | — | 0,5 | |
| 90 | 0,2 | — | — | — | 1,0 | 0,6 | 0,6 | |
| 81,00 | — | — | — | 0,2 | — | — | 0,2 | Natürliche |
| 10 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | — | 0,2 | 0,4 | 0,4 | Störungen |

Trägt man die Verschiebung in Millimeter als Abszisse, die gezählten Teilchenzahlen pro Zeitabschnitt (2 Min.) als Ordinaten auf, so ergibt sich die in Fig. 4 wiedergegebene Kurve. Aus dieser Kurve geht hervor, daß ein Teilchen, das in einem Abstand von etwa 3 mm an der Spitze vorbeifliegt, noch gerade zur Zählung gelangt.

2. Verschiebung des α-Strahlbündels senkrecht zur Spitze (s. Fig. 5). Bei diesen Versuchen ergab sich stets das Resultat, daß die Kammer derart eintretende Teilchen nicht zählt. Ich habe dabei sowohl mit dem Saitengalvanometer, als auch mit Telephon gearbeitet. Selbst wenn die α-Teilchen direkt auf die Spitze gerichtet waren, reagierte diese dennoch keineswegs. Doch möchte ich bemerken, daß ich bei den Versuchen die Beobachtung machte, daß einzelne Entladungen vorkamen, wenn das Bündel in der Nähe der

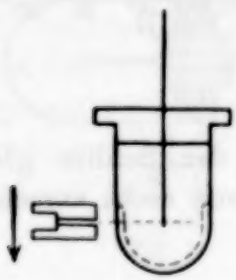


Fig. 5.

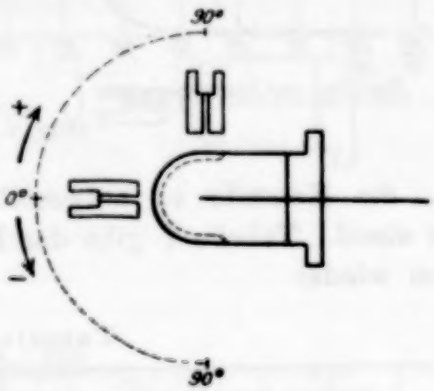



Fig. 6.

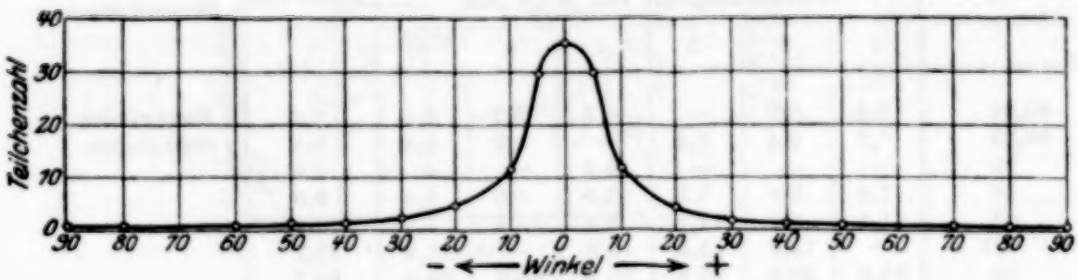



Fig. 7.

vorderen Kammerwand die Kammer durchsetzte. Allerdings war die Zahl derselben pro Zeiteinheit sehr gering.

3. Drehung des α-Strahlbündels um die Spitze als Drehpunkt (s. Fig. 6). Tabelle 2 und Kurve Fig. 7 geben das Resultat dieser Versuche wieder.

Die Größe der Galvanometerausschläge nimmt bei der Drehung des Bündels beträchtlich ab. Die Abnahme ist bereits bei einer Drehung um 5° deutlich wahrnehmbar.

Die Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den unter 2. gemachten. Bei 90°, d. h. zur Spitze senkrechtem Verlauf des Bündels, haben wir auch hier wieder nichts. Betonen möchte ich hierbei, daß ich mich auch visuell des öfteren davon überzeugt habe, daß das Bündel tatsächlich in allen Stellungen auf die Spitze gerichtet war.

Tabelle 2.

| Winkel mit der Kammerachse | Mittlere Teilchenzahl pro 2 Min. bei einer Beobachtungszeit von je 10 Min. | | | | | | Mittel aus 1—6 | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| $0^0$ | 34,6 | 36,1 | 34,5 | 34,7 | 34,9 | 35,1 | 35,0 | |
| + 5 | 29,8 | 30,4 | 28,5 | 28,9 | 30,2 | 29,3 | 29,5 | |
| + 10 | 9,9 | 11,4 | 11,7 | 12,4 | 12,0 | 12,0 | 11,6 | |
| + 20 | 3,6 | 2,8 | 5,0 | 4,8 | 5,6 | 5,2 | 4,5 | |
| + 30 | 1,8 | 2,0 | 2,4 | 2,4 | 2,2 | 2,4 | 2,2 | |
| + 40 | — | 1,0 | — | — | — | — | 1,0 | |
| + 50 | 0,8 | — | 1,2 | 1,2 | 1,4 | 1,2 | 1,2 | |
| + 70 | 0,8 | 0,6 | — | — | 0,6 | 0,6 | 0,6 | Natürliche |
| + 80 | — | — | — | — | 0,4 | — | 0,4 | Störungen |
| + 90 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | |
| — 5 | 29,2 | 31,4 | 28,2 | 29,4 | 29,2 | 29,1 | 29,4 | |
| — 10 | 10,0 | 11,8 | 11,7 | 11,9 | 11,8 | 11,8 | 11,5 | |
| — 20 | 3,8 | 4,0 | 4,0 | 4,8 | — | 5,6 | 4,4 | |
| — 30 | 2,0 | 1,8 | 2,0 | 2,0 | 2,2 | 2,2 | 2,0 | |
| — 40 | 1,2 | — | 1,2 | 1,2 | 1,6 | 1,4 | 1,3 | |
| — 50 | 1,0 | 1,2 | — | — | — | — | 1,1 | |
| — 60 | 0,6 | — | 1,0 | 0,8 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | Natürliche |
| — 80 | 0,6 | 0,6 | 0,8 | — | — | 0,2 | 0,5 | Störungen |
| — 90 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | |

Die Blende hatte bei diesen Versuchen einen Durchmesser von 1,2 mm.

4. Drehung des α-Strahlbündels um den Durchstoßpunkt in der vorderen Kammerwand (s. Fig. 8). Die Blende hatte einen Durchmesser von 0,5 mm. Tabelle 3 und Kurve Fig. 9 geben das Resultat:

Tabelle 3.

| Winkel mit der Kammerachse | Mittlere Teilchenzahl pro 2 Minuten bei einer Beobachtungszeit von je 10 Minuten | | | Mittel aus 1—3 | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| $0^0$ | 0,4 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | Präparat abgeblendet |
| 0 | 35,3 | 36,0 | 36,0 | 36,3 | |
| 0 | 37,0 | 36,7 | 36,7 | | |
| + 10 | 36,3 | 35,3 | 36,7 | 36,1 | |
| + 20 | 35,3 | 35,7 | 35,3 | 35,4 | |
| + 30 | 37,0 | 35,3 | 36,3 | 36,2 | |
| + 40 | 35,6 | 35,7 | 36,0 | 35,8 | |
| + 50 | 28,3 | 28,0 | 28,3 | 28,2 | |
| + 60 | 9,3 | 9,7 | 10,3 | 9,8 | |
| — 10 | 36,7 | 35,7 | 36,3 | 36,2 | |
| — 20 | 34,0 | 35,3 | 37,3 | 35,5 | |
| — 30 | 37,0 | 36,0 | 35,7 | 36,2 | |
| — 40 | 35,7 | 35,3 | 36,3 | 35,8 | |
| — 50 | 28,7 | 26,3 | 27,7 | 27,6 | |
| — 60 | 10,0 | 9,0 | 9,7 | 9,6 | |

Infolge der Einrichtung der Apparatur konnte nicht weiter als + 60° gedreht werden. Der starke Abfall von etwa 45° an ist jedenfalls wohl auf die starke Absorption in der Aluminium-Folie zurückzuführen.

5. Verschiebung des α-Strahlbündels, so daß die Strahlen in der Kammer unter 45° zur Kammerachse verlaufen (siehe Fig. 10). Die Blende hatte einen Durchmesser von 0,5 mm. Der geringste Abstand der vorderen Blendenöffnung von der Kammerwandung betrug 2 mm. Bevor ich diese Versuchs anstellte, überzeugte ich mich davon, daß die Achse des Bündels in einer Ebene

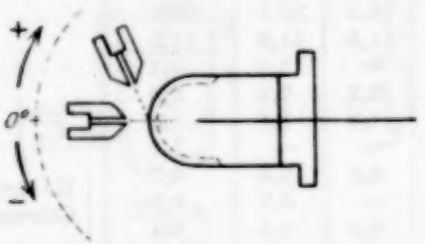



Fig. 8.

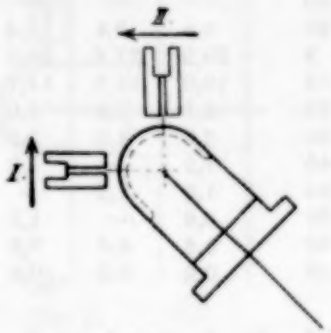



Fig. 10

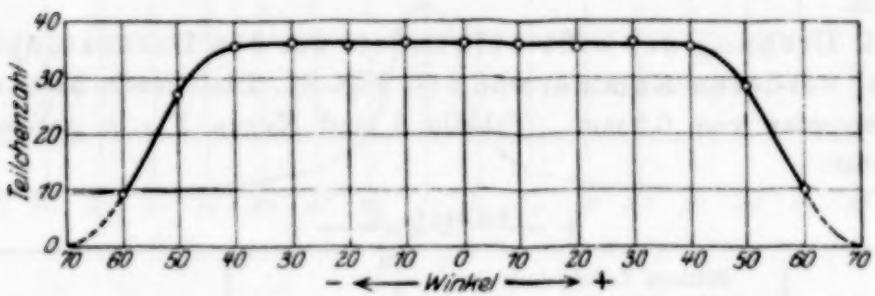



Fig. 9.

mit der die Spitze tragenden Nadel lag. Der Stellung des Präparats, in der das Bündel auf die Spitze gerichtet war, entsprach an dem Kathetometer, an dem das Präparat mitsamt der Blende befestigt war, bei der Verschiebung I der Teilstrich 75,2, bei der Verschiebung II der Teilstrich 88,45. Die Verschiebung II wurde nur zur Kontrolle der Verschiebung I ausgeführt. Sie mußte als Ergebnis dieselbe Kurvenform ergeben wie die Verschiebung I. Daß dieses in der Tat innerhalb der Beobachtungsfehler der Fall ist, zeigt Tabelle 4 und die Fig. 11. Außerdem folgt aber auch aus den beiden erhaltenen Kurven, daß der in den Kurven mit *a* bezeichnete steile Abfall in der Zahl der zur Zählung gelangten α-Teilchen durch die Kammerform bedingt ist. Die Ursache dafür ist ebenso

wie bei dem vorstehenden Versuch 4 zweifellos darin zu suchen, daß ein beträchtlicher Teil der aus der Blende austretenden $\alpha$-Teilchen in der Al-Folie aufgehalten wird.

Tabelle 4.

| Verschiebung I | | | | | | Verschiebung II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stellung des Kathetometers | Zahl der $\alpha$-Teilchen pro Zeitabschnitt | | | Mittel aus 1—3 | Bemerkungen | Stellung des Kathetometers | Zahl der $\alpha$-Teilchen pro Zeitabschnitt | Bemerkungen |
| | 1 | 2 | 3 | | | | | |
| 73,9 | 3 | 5 | 4 | 4,0 | Präparat abgeblendet | 88,3 | 5 | |
| 9 | 6 | 4 | 6 | 5,3 | | 4 | 4 | |
| 74,0 | 6 | 10 | 9 | 8,3 | | | | Bündel auf die Spitze gerichtet |
| 1 | 14 | 13 | 16 | 14,3 | | 5 | 6 | |
| 2 | 41 | 34 | 35 | 36,7 | | 6 | 7 | |
| 3 | 38 | 38 | 39 | 38,3 | | 7 | 9 | |
| 4 | 35 | 35 | 36 | 35,3 | | 8 | 12 | |
| 5 | 35 | 32 | 29 | 32,0 | | 9 | 16 | |
| 6 | 33 | 27 | 28 | 29,3 | | 89,0 | 21 | |
| 7 | 19 | 16 | 18 | 17,7 | | 1 | 26 | |
| 8 | 20 | 15 | 16 | 17,0 | | 2 | 33 | |
| 9 | 15 | 5 | 10 | 10,0 | | 3 | 38 | |
| 75,0 | 9 | 7 | 6 | 7,3 | | 4 | 37 | |
| 1 | 5 | 7 | 4 | 5,3 | | 5 | 26 | |
| 2 | 9 | 1 | 8 | 6,0 | Bündel auf die Spitze gerichtet | 6 | 7 | |
| 3 | 6 | 5 | 5 | 5,3 | | 7 | 5 | |
| 4 | 5 | 1 | 2 | 2,7 | | | | |
| 5 | 3 | 3 | 1 | 2,3 | | | | |
| 6 | 7 | 1 | 3 | 3,7 | | | | |
| 6 | 3 | 6 | 3 | 4,0 | Präparat abgeblendet | | | |
| 7 | 3 | — | — | 3,0 | | | | |

Wie man sofort sieht, stehen diese Versuche in sehr guter Übereinstimmung mit den unter 3 beschriebenen Versuchen. Denn auch hier finden wir das Ergebnis, daß in den Stellungen, in denen das Bündel unter 45° die Spitze trifft, diese so gut wie überhaupt nicht anspricht. Hierher gehört auch folgende Beobachtung. Schickt man die Teilchen in die Kammer, wie es Fig. 12a zeigt, so werden dieselben nicht gezählt. Dagegen zählt die Kammer aber sofort, wenn man das Bündel auf die vordere Kammerwand richtet, Fig. 12b.

6. Zieht man das Polonium-Präparat immer weiter zurück, so werden noch Teilchen gezählt, die nur etwa 3 mm tief in die Kammer eindringen können, also die Spitze überhaupt nicht erreichen oder auch nur in die Nähe derselben gelangen. Bei einem Versuch, den ich mit einer Kammer machte, die vorn in der Al-Folie ein Loch von 4 mm Durchmesser hatte, konnte ich mit dem Präparat bis zu 3,5 cm vor die Kammer gehen, also ungefähr bis ans Ende

der Reichweite. Das zur Zählung gelangte Teilchen (es kann sich auf keinen Fall etwa um $\beta$-Teilchen handeln, da durch Zwischenschaltung eines dünnen Stückchens Papier der Effekt ausblieb) war also noch ungefähr 10 mm von der Spitze entfernt.

Eine eindeutige Festlegung eines „zählenden Raumes" ist nach den vorstehenden Versuchen überhaupt nicht möglich. Zeichnet man sich die Grenzbahnen, auf denen mit Sicherheit gezählt wird, auf, so ergibt sich etwa die Fig. 13.

Als Grenzbahnen sind diejenigen Bahnen genommen, auf denen noch 50 Proz. der Maximalzahl bei den einzelnen Versuchen gezählt

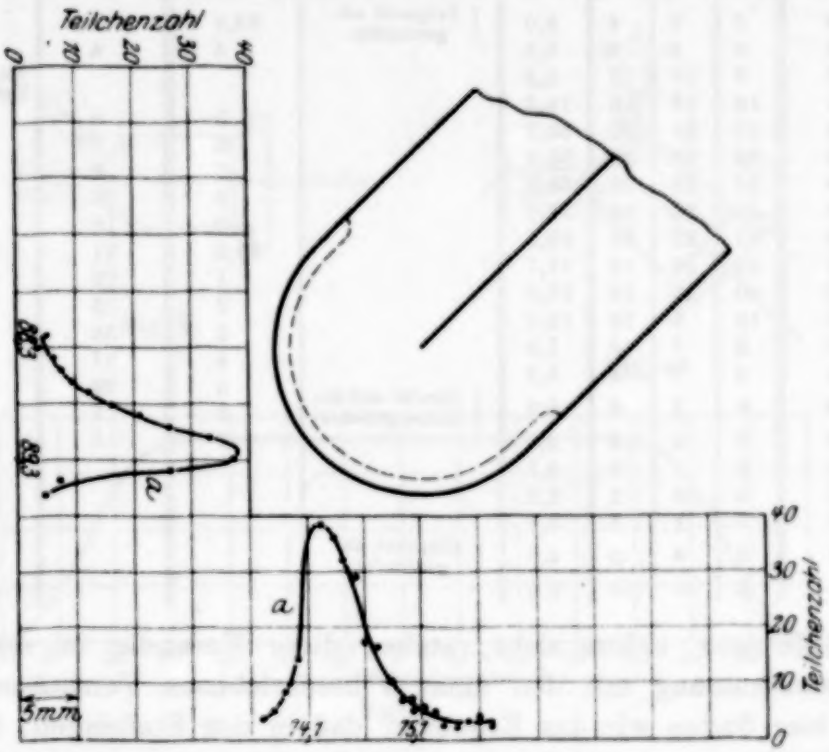



Fig. 11.

wurden [1]). Aus der Figur folgt mit Sicherheit: Für die Zählung der Teilchen in der Kammer kommt es gar nicht darauf an, daß die Teilchen die Spitze treffen; dagegen müssen sie aber durch eine bestimmte Fläche an der Vorderwand hindurchtreten.

Der Durchmesser dieser Fläche, die natürlich aus Symmetriegründen kreisförmig ist, ergibt sich aus meinen Versuchen bei der

[1]) Daß die Maximalzahlen nicht immer dieselben sind, hat darin seine Gründe, daß erstens die Präparate nicht bei allen Versuchen dieselben waren, und zweitens auch die den Zählungen zugrunde gelegten Zeiteinheiten verschieden groß waren.

beschriebenen Kammerform zu etwa 3 mm. Sie liegt der Spitze genau gegenüber. Diese Fläche von etwa 3 mm Durchmesser, die die größte Wirksamkeit hat, geht allmählich aber stetig über in weniger wirksame Stellen. Bei einem Öffnungswinkel von ungefähr

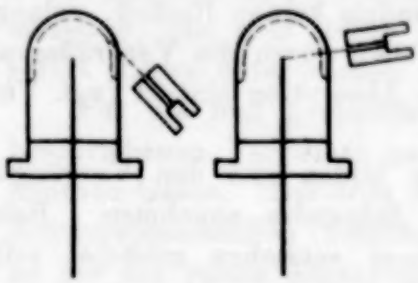


Fig. 12 a.



Fig. 12 b.

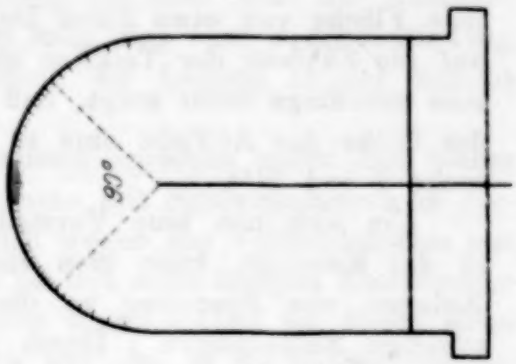



Fig. 14.

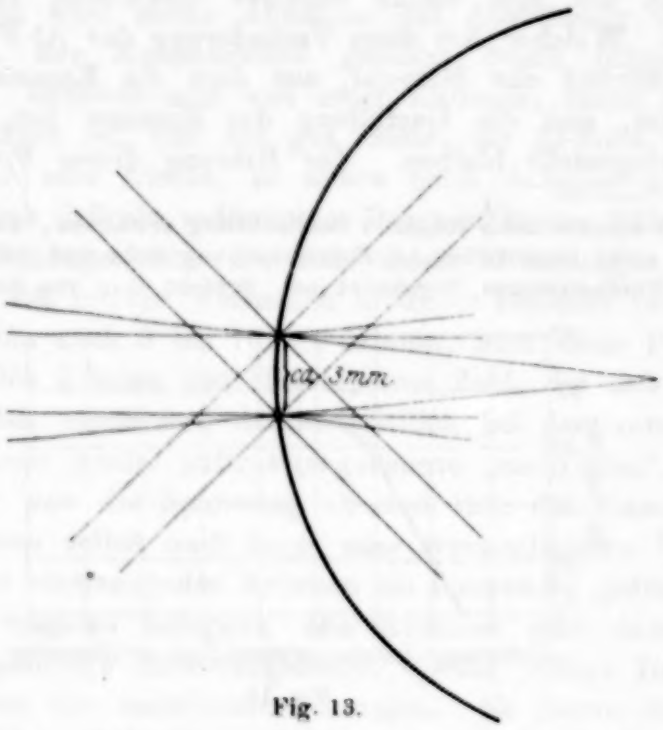



Fig. 13.

90° von der Spitze aus gerechnet (s. Fig. 14) ist die Fläche fast völlig unwirksam geworden.

Läßt man durch jene Fläche von etwa 3 mm Durchmesser Teilchen in die Kammer eintreten, so zählt die Kammer mit sehr großer Wahrscheinlichkeit alle eintretenden Teilchen. Wie schon am Anfang erwähnt ist, habe ich die Zahl derartig in die Kammer hineingesandter Teilchen mit Zählungen, die nach der Szintillationsmethode

ausgeführt waren, verglichen und eine ziemlich gute Übereinstimmung gefunden. Zwar ergaben die Kammerzählungen immer ungefähr 5 Proz. mehr Teilchen als die Szintillationszählungen. Doch, wie ich in einer früheren Arbeit bereits dargetan habe, schreibe ich den ersteren eine größere Zuverlässigkeit zu. Die Richtung der durch jene Fläche von etwa 3 mm Durchmesser eintretenden Teilchen hat auf die Zählung der Teilchen eines Bündels keinen Einfluß, solange man allerdings dafür sorgt, daß nicht etwa durch die Vergrößerung der Dicke der Al-Folie eine zu starke Absorption eintritt [vgl. Versuche 4 und 5][1]).

Um sich nun eine Vorstellung zu bilden von den Vorgängen in der Kammer, kann man vielleicht folgendes annehmen. Beim Anlegen von Spannung an die Kammer entstehen zunächst selbständige Entladungen. Durch diese Entladungen wird die innere Kammerwand derart verändert, daß sich an ihr eine Schicht ausbildet, an der sich starke negative elektrische Ladungen halten können[2]). Welcher Art diese Veränderung der Al-Folie ist, speziell welchen Einfluß das Material, aus dem die Kammerwandung hergestellt ist, und die Gasfüllung der Kammer hat, muß zunächst noch dahingestellt bleiben. Zur Klärung dieser Fragen sind aber

[1]) Ich möchte noch folgende Beobachtung erwähnen, die mit den obigen Versuchen nicht unmittelbar im Zusammenhang steht und jedenfalls in elektrostatischen Erscheinungen begründet ist. Schiebt man von hinten über die die

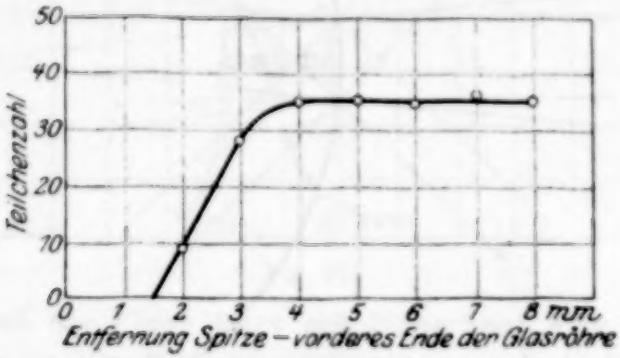



Fig. 15.

Spitze tragende Nadel eine eng anschließende Glasröhre, so ändert sich, solange der Abstand Spitze—vorderes Ende der Glasröhre groß ist, nichts. Verkleinert man aber diesen Abstand, dann nimmt die Teilchenzahl sehr schnell ab. Die Kammer zählt nicht mehr, wenn man die Glasröhre so weit über die Nadel geschoben hat, daß nur noch etwa 1,5 mm der Spitze frei sind. Fig. 15 gibt eine derart gefundene Kurve wieder. Auf der Abszissenachse sind die Entfernungen Spitze—vorderes Ende der Glasröhre, als Ordinaten die Teilchenzahlen aufgetragen.

[2]) Siehe ähnliche Erscheinungen in verdünnten Gasen bei O. v. Baeyer und A. Tool, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 569, 1911.

weitere Versuche in Vorbereitung. Die negative Ladung verhindert nun weitere selbständige Entladungen. Wenn aber ein $\alpha$- oder $\beta$-Teilchen diese Schicht durchdringt, dann wird durch die ionisierende Wirkung die negative Ladung der Schicht an der Kammerwand beseitigt oder vermindert; es kann eine neue Spitzenentladung einsetzen, die aber durch Neubildung der Ladung an der Schicht sofort wieder unterbrochen wird [1]).

Für die hier gemachten Annahmen sprechen außer den bisher beschriebenen Versuchen auch Versuche mit Spitzenkammern in verdünnten Gasen. Hier tritt vermutlich wegen des Vorhandenseins von Kohlenwasserstoffen (Fettdämpfen) bei den selbständigen Entladungen an der der Spitze gegenüberliegenden Kammerwand ein direkt sichtbarer gefärbter kreisförmiger Fleck auf, der in der Größe übereinstimmt mit der für $\alpha$-Strahlen empfindlichen Fläche.

Vor allem wird meine Annahme der Ausbildung von Doppelschichten an der Kammerwand gestützt durch folgende Beobachtungen [2]). Entfernt man von einer Kammer, deren Entladungspotential bekannt ist, und die gut zählte, die Al-Folie und ersetzt dieselbe durch eine frische, so setzen beim Anlegen der früheren Spannung, ohne daß ein radioaktives Präparat in der Nähe ist, sofort spontane Entladungen ein. Die Zahl dieser Entladungen nimmt allmählich ab. Bei meinen Versuchen in dieser Hinsicht fand ich nach etwa 5 Minuten noch 8 bis 10 pro Minute, nach einer Viertelstunde nur noch 0 bis 2 Stöße pro Minute, eine Zahl, die sich auch noch nach 3 Stunden ergab und durchschnittlich bei den verschiedensten Kammern immer wieder auftrat (sogenannte „natürliche“ Störungen). Schaltet man nun die Spannung ab und läßt die Kammer stehen, dann kann man selbst nach tage- oder wochenlangem Warten, die früher für ein einwandfreies Arbeiten als notwendig gefundene Spannung ohne weiteres anlegen. Die Kammer gibt dann vielleicht 3 bis 5 selbständige Entladungsstöße, worauf völlige Ruhe eintritt, abgesehen von den natürlichen Störungen. Es deutet dieses meines Erachtens einwandfrei darauf hin, daß durch die früheren Entladungen die Aluminiumoberfläche der Kammerwand durch Ausbildung einer Schicht dauernd verwandelt ist, so daß sie im stande ist, Ladungen festzuhalten.

---

[1]) Allerdings läßt sich in der geschilderten Weise das Verhalten von Kammern mit freier Öffnung nur unter Hinzunahme weiterer Hypothesen verstehen.

[2]) Auf die im Nachstehenden beschriebene Erscheinung machte mich Herr Prof. O. v. Baeyer aufmerksam.

Ferner wäre aber auch der Grund gefunden für das verschiedene Verhalten der Geigerschen Kammer einerseits, und der Glimmlichtlampe [1]), sowie der anderen Formen von Zählkammern mit Edelgasfüllung [2]) andererseits. Das Aussetzen der Entladung nach einer Zündung durch ein $\alpha$- oder $\beta$-Teilchen besorgt in der Geigerschen Kammer die Spitzenentladung selbst, während in den Zählkammern mit Edelgasfüllung, wo offenbar eine solche Schichtbildung nicht eintreten kann, durch Verwendung von hohen Widerständen und eventuell Kapazitäten, die bei der Geigerschen Kammer nicht erforderlich sind, ein Verlöschen der Entladung nach der Zündung erzwungen werden muß.

Institut für Physik an der Landwirtsch. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) O. v. Baeyer und W. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 46, 1924.
[2]) Elster und Geitel, Phys. ZS. **14**, 742, 1913.

# Über die Funkenverzögerung.

Nach Messungen von **W. Hiller**, mitgeteilt von **E. Regener** in Stuttgart.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Februar 1924.)

Es werden die Bedingungen untersucht, unter denen sich an einer Funkenstrecke in reproduzierbarer Weise die Verzögerungszeit in Abhängigkeit von dem Überschuß der Spannung über die wahre Entladespannung aufnehmen läßt. Für vollkommen fettfreie Elektroden in weitgehend getrockneter Luft ist dies der Fall. Für zwei Drucke werden die entsprechenden Kurven mitgeteilt. Als ein weiteres bemerkenswertes Resultat ergibt sich, daß in ganz trockener Luft die Verzögerungszeit durch einen äußeren Ionisator nur sehr wenig vermindert wird.

Seit längerer Zeit ist die Tatsache der Funkenverzögerung bekannt[1]), die darin besteht, daß zwischen dem Anlegen einer Spannung an eine Funkenstrecke und dem Überschlag eine gewisse Zeit verstreichen kann. Die Arbeiten Herrn E. Warburgs haben insbesondere auch gezeigt, daß die Verzögerungszeit um so kürzer ausfällt, je höher die angelegte Spannung wird, vorausgesetzt, daß nicht durch einen äußeren Ionisator die Verzögerung stark herabgesetzt oder beseitigt wird. Es fehlt aber bisher die genauere Kenntnis des funktionalen Zusammenhanges zwischen der Verzögerungsdauer und der Spannung über einen größeren Bereich. Bereits Jaumann[2]) hat zwar einige Zahlenangaben darüber mitgeteilt, mangels eines definierten Zustandes der Elektroden und des Gases aber keine eindeutige kurvenmäßige Darstellung der Verzögerung in Abhängigkeit von der Spannung geben können. Einige wenige Zahlenangaben finden sich unter anderem auch bei Campbell[3]). F. Pedersens kürzlich erschienene interessante Untersuchung[4]) betrifft nur Verzögerungszeiten von der Größenordnung $10^{-8}$ Sekunden. Eine genaue Kenntnis der Abhängigkeit der Verzögerung von der Spannung erscheint aber für die Theorie der Funkenentladung erwünscht. Herr W. Hiller hat daher auf meine Veranlassung die Bedingungen studiert, unter denen sich reproduzierbare Verhältnisse für die Messung der Verzögerungszeit ergeben. Die Resultate in Luft liegen jetzt vor und sollen auf andere Gase ausgedehnt werden. Da sich bei Luft aber bereits einige bemerkenswerte Resultate ergeben haben, die von dem bisher Bekannten zum

[1]) Über die Literatur vgl. z. B. W. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen (Berlin, Springer, 1923), S. 16 oder F. Pedersen, Ann. d. Phys. (4) **71**, 217, 1923.

[2]) Jaumann, Wied. Ann. **55**, 656, 1895.

[3]) Campbell, Phil. Mag. (6) **38**, 214, 1919.

[4]) F. Pedersen, l. c.

Teil abweichen, erscheint es angezeigt, diese schon vor Abschluß der ganzen Arbeit mitzuteilen.

Wie die Vorversuche zeigten, und wie von vornherein erwartet wurde, erhält man nur dann reproduzierbare Werte, wenn große Sorgfalt auf die Reinheit der äußeren Versuchsbedingungen verwendet wird. Für die Funkenstrecke ergab sich in Übereinstimmung mit Pedersen[1]), Campbell[2]) und anderen, daß nur vollkommen fettfreie Elektroden reproduzierbare Verhältnisse erhalten ließen. Die Elektroden wurden infolgedessen mit neuem, vollkommen sauberem, fettfreiem und feinstem Schmirgelpapier behandelt und mit ganz reinem, unberührtem Filtrierpapier abgerieben. Auch beim Aufschrauben auf die Halter wurden die Elektroden durch doppelte Lagen solchen Papiers vor jeder Berührung und Verunreinigung geschützt.

Die vollkommene Sauberkeit der Elektroden war aber für die Reproduzierbarkeit der Verzögerungszeiten noch nicht hinreichend. Als weitere Bedingung ergab sich, daß das die Funkenstrecke umgebende Gas in denjenigen Zustand der äußersten Trockenheit gebracht werden mußte, wie er von Edgar Meyer[3]) und seinen Mitarbeitern als von besonderer Bedeutung für die Entladung gefunden worden ist. Es wurde also, wie bei E. Meyer beschrieben, die ganze die Funkenstrecke umgebende Glasapparatur durch mehrstündiges Durchleiten von Wasserdampf von der Wasserhaut befreit und nur Luft benutzt, welche durch tagelanges Stehen in den Zustand äußerster Trockenheit gebracht worden war. Auch befand sich in der Apparatur selbst dauernd ein Porzellangefäß mit Phosphorpentoxyd.

Wesentlich für die Herstellung reproduzierbarer Verhältnisse war ferner die Verwendung der Funkenstrecke im stationären Zustande. Abweichend von den bisherigen Angaben [aber in Übereinstimmung mit Pedersen[4])] wurde nämlich beobachtet, daß die ersten Funken leichter übergingen als die späteren. Die Zahl der Funken, die notwendig ist, um den stationären Zustand der Funkenstrecke zu erreichen, hängt von dem Energieumsatz des Funkens und von dem Kathodenmaterial[5]) ab. Bei den vorliegenden Messungen wurden nur ganz schwache, kaum hörbare Funken verwendet (2500 Volt, 0,003 $\mu$F Kapazität, $10^6$ Ohm Vorschaltwiderstand zwischen Kapazität und Funkenstrecke). Der stationäre Zustand wurde erreicht bei einer Messing-

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. (4) 65, 335, 1921.
[4]) l. c.
[5]) Wie bei anderen Beobachtern war auch hier die Beschaffenheit der Anode einflußlos.

kathode nach 5 bis 8 Funken, bei Silber- oder Goldkathoden nach 12 bis 14 Funken. Bei ganz geringen Energieumsätzen wird der stationäre Zustand erst nach vielen Funken erreicht. Im Ruhezustande tritt eine allmähliche Erholung der Kathode ein, die aber nicht ganz den ursprünglichen frischen Zustand erreicht.

Unter den beschriebenen Bedingungen[1]) ist die Verzögerung sehr gut reduzierbar, wenn man die Elektroden im stationären Zustand gebraucht. Sie ist in diesem Falle für Messing-, Silber- und Goldkathoden gleich groß und hängt nur von der Spannung ab. Über die Übereinstimmung der Messungen für die Aufnahme einer solchen „normalen Verzögerungskurve" gibt die Kurve Fig. 1 Aufschluß. Sie stellt die Beobachtungen der Verzögerungszeiten $\delta$ für eine Funkenlänge $l$ von 1,98 mm bei einer Entladungsspannung $V$ von 2504 Volt und bei einem Drucke $p$ von 175,4 mm Quecksilber in Abhängigkeit von dem Überschuß der Spannung über die wahre Entladespannung (der „Überspannung" $\Delta V$) dar. Die wahre Entladespannung ist dabei durch den Grenzwert der Spannung definiert, dem sich die Kurve für $\delta = \infty$ [2]) nähert. Die einzelnen Punkte der Kurve sind Mittelwerte aus zwei bis dreizehn Einzelmessungen und beziehen sich auf drei ver-

Tabelle 1. $p = 175{,}4$ mm Hg.
Wahre Entladespannung 2504 Volt, Messingelektroden. Verzögerungszeit $\delta$ in Minuten und Sekunden.

| Überspannung in Volt | Meßreihe I vom 8. Juni 1923 ○ | Meßreihe II vom 12. Juni 1923 × | Meßreihe III vom 13. Juni 1923 ⊗ | Zahl der Einzelwerte I | II | III |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | ∞ | ∞ | ~ 25′ | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 17′ 22″ | 17′ 27″ | 15′ 18″ | 2 | 2 | 4 |
| 4 | 10′ 30″ | 9′ 43″ | — | 6 | 4 | — |
| 6 | 9′ 23″ | — | 6′ 13″ | 6 | — | 6 |
| 8 | — | 5′ 50″ | — | — | 4 | — |
| 10 | 3′ 47″ | — | — | 5 | — | — |
| 12 | — | 3′ 36″ | 3′ 06″ | — | 11 | 8 |
| 14 | 3′ 20″ | — | — | 11 | — | — |
| 16 | — | 2′ 19″ | — | — | 4 | — |
| 18 | 1′ 36″ | — | 1′ 59″ | 8 | — | 8 |
| 22 | 1′ 24″ | 1′ 23″ | — | 13 | 8 | — |
| 24 | — | — | 1′ 24″ | — | — | 7 |
| 28 | 0′ 52″ | 0′ 52″ | — | 4 | 5 | — |
| 30 | — | — | 0′ 54″ | — | — | 8 |
| 34 | — | 0′ 41″ | 0′ 45″ | — | 4 | 8 |
| 40 | 0′ 36″ | — | — | 9 | — | — |
| 46 | — | 0′ 28″ | 0′ 29″ | — | 4 | 8 |
| 52 | 0′ 27″ | — | — | 7 | — | — |
| 58 | — | 0′ 21″ | 0′ 21″ | — | 4 | 4 |

[1]) Über den Einfluß des äußeren Ionisators siehe weiter unten.
[2]) Nach J. J. Thomson.

schiedene Meßreihen, worüber die Tabelle 1 Auskunft gibt. Die Einzelwerte selbst zeigen, wie zu erwarten, größere Schwankungen. Zum Beispiel ist der in Tabelle 1, Meßreihe III bei 12 Volt Überspannung angeführte Mittelwert von 3′ 06″ entstanden aus den Einzelwerten: 2′ 45″, 3′ 03″, 2′ 20″, 3′ 58″, 2′ 45″, 3′ 10″, 3′ 23″ und 3′ 08″. Die Messungen selbst geschahen nach der statischen Methode; die von einer gut konstanten Hochspannungsbatterie entnommene Spannung wurde unter Vorschaltung eines hohen Widerstandes $W_1$ (Fig. 1) an die Funkenstrecke gelegt, zu der parallel unter Zwischenschaltung

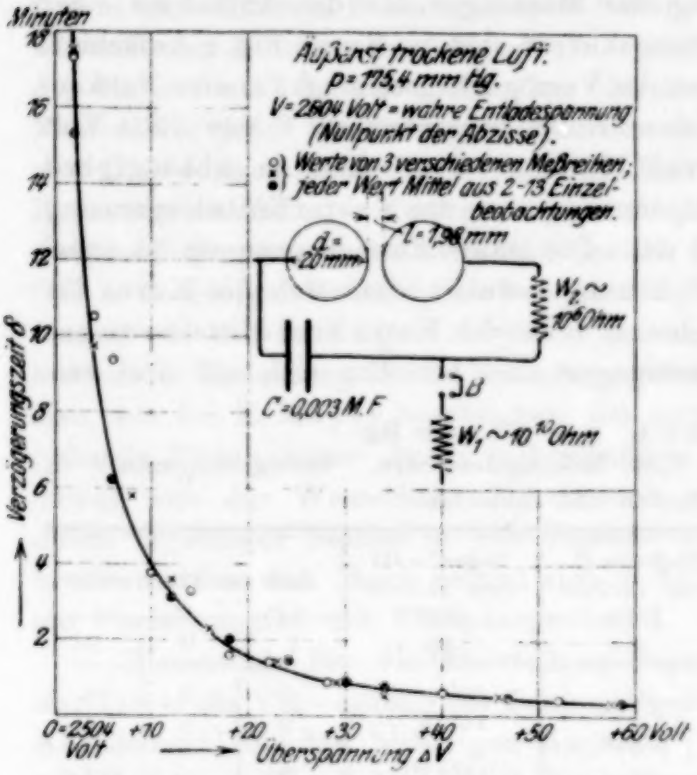



Fig. 1. Verzögerungszeit $\delta$ in Abhängigkeit von der Überspannung $\Delta V$ über die wahre Entladespannung bei $p = 175{,}4$ mm Hg.

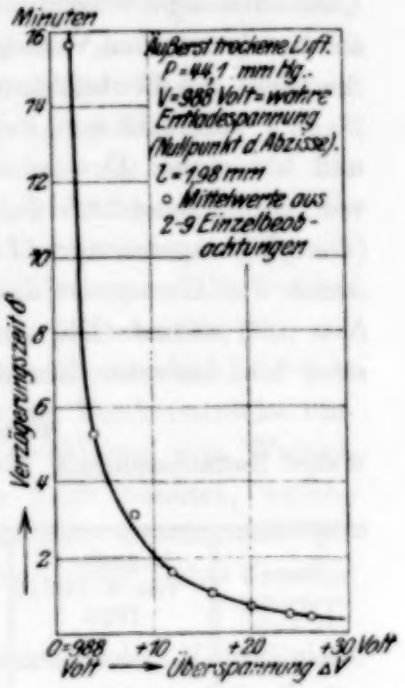



Fig. 2. Verzögerungszeit $\delta$ in Minuten in Abhängigkeit von der Überspannung $\Delta V$ über die Entladespannung $V$ in Volt bei $p = 44{,}1$ mm Hg.

eines Widerstandes $W_2$ von etwa $10^6$ Ohm eine kleine Kapazität $C$ gelegt war, und dann die Zeit bis zum Eintritt der Entladung beobachtet. Die mitgeteilten Verzögerungszeiten sind gerechnet vom Momente des Einschaltens der Spannung (Schließen des Bügels $B$ in Fig. 1). Wegen des hohen vorgeschalteten Widerstandes lag erst nach 6 bis 8 Sekunden die Spannung der Batterie zu etwa 99 Proz. an der Funkenstrecke. Dies ist bei den mitgeteilten Verzögerungszeiten zu berücksichtigen. Tabelle 2 enthält 18 Mittelwerte, die bei 1968 Volt und 127,7 mm Druck erhalten wurden; sie fallen praktisch auf die in Fig. 1 gezeichnete Kurve, sind aber, da sie sich auf andere

Tabelle 2. $p = 127{,}7$ mm Hg.
Wahre Entladespannung 1968 Volt, Messingelektroden. Verzögerungszeit $\delta$ in Minuten und Sekunden.

| Überspannung in Volt | Meßreihe I vom 21. Juni 1923 × | Meßreihe II vom 22. Juni 1923 ○ | Zahl der Einzelwerte I | Zahl der Einzelwerte II |
|---|---|---|---|---|
| 0 | ∞ | ∞ | 0 | 0 |
| 2 | 16′ 47″ | 15′ 50″ | 2 | 3 |
| 4 | 10′ 15″ | — | 3 | — |
| 6 | — | 7′ 53″ | — | 5 |
| 8 | 5′ 45″ | — | 6 | — |
| 12 | 3′ 38″ | — | 8 | — |
| 14 | — | 3′ 06″ | — | 5 |
| 16 | 2′ 22″ | — | 7 | — |
| 22 | 1′ 24″ | — | 9 | — |
| 24 | — | 1′ 23″ | — | 3 |
| 28 | 1′ 05″ | — | 3 | — |
| 32 | — | 0′ 51″ | — | 6 |
| 34 | 0′ 43″ | — | 7 | — |
| 40 | 0′ 34″ | — | 3 | — |
| 42 | — | 0′ 32″ | — | 6 |
| 46 | 0′ 30″ | — | 7 | — |
| 54 | 0′ 24″ | 0′ 25″ | 3 | 3 |

Werte von Druck und Spannung beziehen, nicht eingezeichnet. Eine weitere Meßreihe bei der Entladespannung von 988 Volt und 44,1 mm Hg Druck ist in Fig. 2 und Tabelle 3 dargestellt. Sie gab durchweg niedrigere Werte für die Verzögerungszeit bei der absolut gleichen Überspannung. Auch eine Umrechnung auf prozentisch gleiche Überspannung im Verhältnis zur wahren Entladespannung bringt diese Kurve mit der bei höheren Drucken erhaltenen nicht zur Deckung.

Für feuchte Luft ist es beinahe unmöglich, eine bestimmte Verzögerung wieder herzustellen. Die Verzögerung ist außerordentlich empfindlich gegen kleinste Schwankungen des Wasserdampfgehaltes. Sie ist für feuchte Luft immer größer als für trockene.

Tabelle 3. $p = 44{,}1$ mm Hg.
Wahre Entladespannung 988 Volt, Messingelektroden. Verzögerungszeit $\delta$ in Minuten und Sekunden.

| Überspannung in Volt | Meßreihe vom 15. Juni 1923 | Zahl der Einzelwerte | Überspannung in Volt | Meßreihe vom 15. Juni 1923 | Zahl der Einzelwerte |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | > 25′ | 0 | 16 | 1′ 05″ | 3 |
| 2 | 15′ 40″ | 2 | 20 | 0′ 39″ | 7 |
| 4 | 5′ 19″ | 7 | 24 | 0′ 32″ | 7 |
| 8 | 3′ 10″ | 9 | 26 | 0′ 27″ | 5 |
| 12 | 1′ 40″ | 9 | | | |

Eine besondere Erscheinung ergab sich bei dem Versuch, die Verzögerung durch einen äußeren Ionisator aufzuheben. Bei äußerst getrockneter Luft blieb die Strahlung von Radiumpräparaten von 5 bis 10 mg Radiummetalläquivalent ohne Einfluß auf die Verzögerungszeit, wenn die Präparate außen an die Glaswand in 2 bis 3 cm Entfernung von der Funkenstrecke angebracht wurden. Auch ein allerdings schwaches Poloniumpräparat im Innern der Glasumhüllung in unmittelbarer Nähe der Funkenstrecke war ebenfalls wirkungslos. Erst ein starkes Präparat von 36 mg Radiummetalläquivalent gab eine schwache, kaum merkbare Verringerung der Verzögerungszeit. Es steht dies im Widerspruch mit den früheren Beobachtungen, ist aber in Übereinstimmung mit den Messungen von Pedersen[1]), obgleich diese nicht mit vollkommen getrockneten Gasen gemacht worden sind. Zu beachten ist dabei jedoch, daß es sich bei den vorliegenden Messungen um relativ große Verzögerungen bis zu fünfzehn Minuten handelt, während Pedersen nur mit Verzögerungszeiten von der Größenordnung $10^{-8}$ Sekunden gearbeitet hat.

Von besonderer Bedeutung ist hier wieder die Beobachtung, daß in dem Augenblicke, wo das Gas aus dem Zustand der vollkommenen Trockenheit in denjenigen ganz schwachen Feuchtigkeitsgehaltes gebracht wird, sofort wieder die bekannte Herabsetzung der Verzögerungszeit durch Bestrahlung der Funkenstrecke erhalten wird. Kurvenmäßig läßt sich dieser Einfluß aus den vorliegenden Messungen nicht zusammenfassen, da der Feuchtigkeitsgehalt sich schlecht definieren ließ, zudem der Einfluß geringer Spuren Wasserdampfs bereits beträchtlich war. Die vollkommene Trocknung der Luft bewirkt also, daß die Entladung die gleiche Zeit zum Einsetzen braucht, unabhängig davon, ob die Zahl der Ionen, die beim Anlegen der Spannung vorhanden ist, in weiten Grenzen variiert wird.

Zusammenfassend kann also nach den vorliegenden Messungen gesagt werden, daß die vollkommen fettfreie Funkenstrecke sich in weitgehend getrockneter Luft in einem Grenzzustand befindet, bei dem sich eine reproduzierbare Verzögerungskurve in Abhängigkeit von der Überspannung aufnehmen läßt, wobei sich die Verzögerung in weiten Grenzen als unbeeinflußt von der Wirkung eines äußeren Ionisators erweist. Die Untersuchung wird zurzeit auf andere Gase ausgedehnt.

Dankend sei die Unterstützung der Arbeit durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erwähnt.

Stuttgart, im Febr. 1924. Physik. Institut d. Techn. Hochschule.

[1]) l. c.

# Die Struktur des Eisenspektrums.

Von **Otto Laporte** in München.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1924.)

**Es werden im Bogenspektrum des Eisens 30 Multipletts, die zum Teil von Walters, zum Teil vom Verfasser gefunden wurden, angegeben. Ihre quantentheoretische Deutung wird durch Zeemaneffekte gestützt. Als Grundterme des Fe-Spektrums ergibt sich in Übereinstimmung mit den Absorptionsversuchen von Angerer und Joos ein $d$-Term. Die Ionisierungsspannung ist 5,9 ± 0,1 Volt, die erste Anregungsspannung 3,20 Volt. Das Auswahlprinzip der Azimutalquantenzahl wird auf die Kombinationen der gestrichenen und ungestrichenen Terme erweitert.**

§ 1. Einleitung. Bei der Entwirrung des Eisenspektrums stützen wir uns, als auf eine wesentliche Vorarbeit, auf die kürzlich erschienene Abhandlung von F. M. Walters[1]), der im Eisenspektrum bereits 20 Multipletts[2]) aus ihren sich wiederholenden konstanten Schwingungsdifferenzen erkannte. Wir geben hier die quantentheoretische Deutung dieser Liniengruppen und fügen noch zehn weitere Multipletts hinzu.

Außer durch das doppelte Auftreten gewisser Schwingungsdifferenzen werden die zu einem Multiplett zusammengehörigen Linien erkannt nach ihrem Verhalten im elektrischen Ofen, auf Grund der wichtigen Messungen von A. S. King. Insbesondere in seinen Arbeiten über das Eisenspektrum[3]) stellt King unmittelbar die thermischen Anregungsenergien der einzelnen Spektrallinien fest. Nach ihrem ersten Erscheinen bei niedrigen Temperaturen und dem Ansteigen der Intensität mit wachsender Temperatur werden die Linien in Klassen eingeteilt, derart, daß die am frühesten erscheinenden in Klasse I oder II und die zuletzt nachweisbaren in IV bis V eingereiht werden. Trotz des qualitativen Charakters dieser Einteilung zeigt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die von uns eingeordneten Linien in demselben Multiplett stets zur gleichen oder zu benachbarten Klassen und in vielen Fällen direkt zur Klasse I oder II gehören. Unsere Linien heben sich so aus der sehr großen Anzahl der übrigen Linien nicht so sehr durch Intensität als durch Temperaturbeständigkeit heraus. Durch dieses zweifellos sachgemäße Kriterium sind zufällige Kongruenzen der Schwingungsdifferenzen, wie sie bei dem großen

[1]) F. M. Walters, Journ. Wash. Acad. **13**, 243, 1923.

[2]) Der Name „Multiplett" für eine Kombination von Termen höherer Vielfachheit stammt bekanntlich von M. A. Catalán, der solche Liniengruppen zuerst im Manganspektrum fand (Trans. Roy. Soc. (A) **223**, 127, 1922). Wegen weiterer Literatur sei auf A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **72**, 209, 1924 verwiesen

[3]) A. S. King, Astrophys. Journ. **37**, 239, 1913; **56**, 351, 1922.

Linienreichtum des Eisens an sich nicht unmöglich wären, von vornherein ausgeschlossen.

Die kombinierenden Terme der Multipletts sind charakterisiert durch vier Quantenzahlen: $n$, $r$, $k$, $j$. Die erste dieser, die Hauptquantenzahl $n$, wird uns im folgenden nur kurz (§ 3) beschäftigen; ihre Festlegung setzt die genaue Kenntnis der Termgrößen voraus, deren Bestimmung wegen des gänzlichen Versagens von Serienformeln vorläufig nur mit großer Unsicherheit möglich ist.

Die Quantenzahl $r$ charakterisiert das Seriensystem, zu welchem der betreffende Term gehört; sie ist im Einfachliniensystem gleich 1, im Dublettsystem gleich 2 usw. Im Eisenspektrum treten gemäß dem Rydbergschen Wechselsatz nur ungeradzahlige Seriensysteme auf, und zwar ließen sich mit Sicherheit Terme des Triplett- und Quintettsystems nachweisen. Einzelne schwächere Linien glauben wir als Kombinationen von Septettermen zu erkennen; doch gelang es vorläufig nicht, vollständige Multipletts dieses Systems aufzufinden. Von einem Nonettsystem fand sich keine Andeutung, denn entsprechend der Magnetonenkurve von Sommerfeld[1]) lassen sich die Termsysteme maximaler Vielfachheit in den letzten Spalten des periodischen Systems immer schwieriger nachweisen, da die Vielfachheit des Systems, zu dem der Grundterm gehört, allmählich bis Cu mit $r = 2$ wieder abnehmen muß.

Das Azimutalquantum $k$, das ja für $s$-Terme gleich 1, für $p$-Terme gleich 2 usw. ist, gehorcht nach Bohr folgendem Auswahlprinzip $k \begin{cases} \nearrow k-1 \\ \searrow k+1 \end{cases}$. Die Ableitung desselben auf Grund des Korrespondenzprinzips setzt eine vollkommene „Alkaliähnlichkeit“ der Elektronenbahnen voraus, die bei den tief eindringenden Bahnen des Eisenatoms sicherlich nicht vorhanden ist. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß unter den zahlreichen Multipletts zwei als Kombinationen $(pf)$ mit $\Delta k = 2$ dem Auswahlprinzip widersprechen. Aber auch noch eine andere — wenn auch nur scheinbare — Ausnahme kommt vor. Ebenso wie in den Spektren der Erdalkalien und des Mn treten auch im Eisen Kombinationen zweier gleichartiger z. B. $d$-Terme auf, die wir als „gestrichene“ und „ungestrichene“ Terme unterscheiden. Über den Ursprung der „gestrichenen“ Terme gelingt es vorläufig nicht, modellmäßig etwas auszusagen; wahrscheinlich gehören sie zu anderen Zuständen des Atomrumpfes. Wie auch schon im Vanadiumspektrum[2]) festgestellt werden konnte, stehen in den komplizierteren Spektren —

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **19**, 221, 1923.
[2]) O. Laporte, Phys. ZS. **24**, 510, 1923.

und das Eisen macht hier keine Ausnahme — die gestrichenen Terme den ungestrichenen an Zahlen nicht nach. Die Betrachtung der Kombinationen in den beiden Systemen sowie der des einen mit dem anderen wird uns später (§ 3) zu einer verschärften Formulierung des Auswahlprinzips für $k$ führen.

Im Gegensatz zur Azimutalquantenzahl scheint das Auswahlprinzip für die Sommerfeldsche „innere" Quantenzahl $j$ strenge Gültigkeit zu haben. Eine Abweichung von diesem Auswahlprinzip, die aus zwei von Walters angegebenen Multipletts zu folgen schien, werden wir in § 2 aufklären. Wie Sommerfeld betont, besteht zwischen der Zahl $r$ und dem $j$-Wert des $s$-Terms in dem betreffenden Seriensystem die Beziehung:

$$r = 2j_s + 1.$$

Zur quantentheoretischen Deutung eines Multipletts leisten drei theoretische Hilfsmittel gute Dienste:

1. Die Intensitätsregel von Sommerfeld[1]), nach welcher diejenigen Linien die stärksten sind, bei denen sich $j$ im gleichen Sinne ändert wie $k$, 2. die Landésche[2]) Intervallregel, nach der eine Termdifferenz

$$\Delta \nu_{j,j+1} \text{ prop. } (j+1)$$

ist, und 3. der Zeemaneffekt, dessen Theorie von Landé[3]) entwickelt wurde[3]). Alle drei Hilfsmittel werden wir bei unserer Deutung benutzen. Noch unveröffentlichte Beobachtungen der Zeemaneffekte der Eisenlinien, die Herr H. Babcock im Mount Wilson-Observatory in Pasadena ausgeführt hatte, standen uns zur Verfügung und waren für uns von entscheidendem Nutzen. Die Beobachtungen beginnen im Roten bei 6700 Å.-E. und reichen bis 2300 Å.-E. Die Meßgenauigkeit ist — insbesondere im Ultraviolett — nicht so groß wie die der Backschen[4]) Messungen bei Mn; sie genügte aber zur Kontrolle unserer Deutungen.

§ 2. Die Multipletts. In diesem Paragraphen teilen wir die Frequenzschemata der zum Teil von Walters, zum Teil vom Verf. gefundenen Multipletts mit, sowie deren Deutung. Hier sind nur die aufs Vakuum reduzierten Wellenzahlen sowie die Intensitäten nach King angegeben; eine Zusammenstellung aller klassifizierten Eisenlinien nach Wellenlänge (Burns), Frequenz, Intensität und Bezeichnung wird in § 4 gegeben. Wir unterscheiden die verschiedenen Terme

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 447.

[2]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

[3]) Es sei bemerkt, daß die im Eisen vorkommenden Aufspaltungen genau der Landéschen $g$-Formel entsprechen im Gegensatz zu anderen komplizierten Spektren wie Ne und Pb.

[4]) A. Back, ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923.

gleichen Azimutalquantums durch obere Indizes, die Triplett- und Quintetterme durch große bzw. kleine Buchstaben, die einzelnen Niveaus eines Terms durch Anhängung der inneren Quantenzahl als unteren Index; gestrichene Terme charakterisieren wir durch Überstreichung. In der folgenden Tabelle sind Nr. 1 bis 19 Kombinationen des Quintettsystems, Nr. 20 bis 22 gehören dem Triplettsystem an und Nr. 23 bis 30 sind Interkombinationsmultipletts. Die schon von Walters gefundenen Multipletts sind durch * bezeichnet.

| Nr. | Bezeichnung | Nr. | Bezeichnung | Nr. | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $(d^1 p^1)$ | 11* | $(\bar{f}^1 \bar{d}^3)$ | 21* | $(\bar{F}^1 F^1)$ |
| 2* | $(d^1 p^3)$ | 12* | $(\bar{f}^1 f^1)$ | 22* | $(\bar{F}^1 \bar{G}^1)$ |
| 3* | $(d^1 \bar{d}^1)$ | 13* | $(\bar{f}^1 f^3)$ | 23 | $(d^1 P^1)$ |
| 4* | $(d^1 \bar{d}^3)$ | 14 | $(\bar{f}^1 f^5)$ | 24 | $(d^1 \bar{D}^1)$ |
| 5* | $(d^1 \bar{d}^5)$ | 15* | $(\bar{f}^1 \bar{g}^1)$ | 25* | $(\bar{f}^1 F^1)$ |
| 6* | $(d^1 f^1)$ | 16* | $(\bar{f}^1 p^3)$ | 26* | $(\bar{f}^1 \bar{G}^1)$ |
| 7* | $(d^1 f^3)$ | 17 | $(p^1 d^3)$ | 27 | $(\bar{f}^1 P^1)$ |
| 8 | $(d^1 f^5)$ | 18* | $(\bar{d}^1 d^3)$ | 28 | $(\bar{F}^1 \bar{d}^3)$ |
| 9* | $(\bar{f}^1 \bar{d}^1)$ | 19* | $(f^1 d^3)$ | 29 | $(\bar{F}^1 f^3)$ |
| 10* | $(\bar{f}^1 \bar{d}^3)$ | 20 | $(\bar{F}^1 \bar{D}^1)$ | 30* | $(\bar{F}^1 \bar{g}^1)$ |

## A. Quintettsystem.

### Nr. 1. 9 Linien.

| $j$ | $d^1$: 0 | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p^1$ 1 | (40) 28754,6 | *90,0* | (60 r) 28844,6 | *184,2* | (50 r) 29028,8 | | | | |
| | | | *263,7* | | *263,7* | | | | |
| $p^1$ 2 | | | (40) 28580,9 | *184,2* | (70 r) 28765,1 | *288,1* | (75 R) 29053,2 | | |
| | | | | | *413,0* | | *412,9* | | |
| $p^1$ 3 | | | | | (20) 28352,1 | *288,2* | (100 r) 28640,3 | *416,0* | (150 R) 29056,3 |

Kombination: $d_i^1 - p_j^1$; $i = 0, 1, 2, 3, 4$; $j = 1, 2, 3$.

Entsprechend der Intensitätsregel ist

$$d_4^1 - p_3^1 = 29056{,}3\ \text{cm}^{-1}\ (150\ R)$$

die intensivste Linie. Dann folgen der Reihe nach:

$$d_3^1 - p_3^1 = 29053{,}2\ \text{cm}^{-1}\ (75\ R),$$

$$d_2^1 - p_1^1 = 29028{,}8\ \text{cm}^{-1}\ (50\ r).$$

Intervallregel:

$$\Delta d^1;\ 89{,}9 : 184{,}1 : 288{,}1 : 416{,}0 = \frac{0{,}9 : 1{,}8 : 2{,}7 : 4\ \text{beob.}}{1 : 2 : 3 : 4\ \text{theor.}},$$

$$\Delta p^1;\ 263{,}7 : 412{,}9 = \frac{1{,}9 : 3\ \text{beob.}}{2 : 3\ \text{theor.}}.$$

**Zeemaneffekt**

normale Aufspaltung $\Delta\nu_{norm.} = 4{,}69$, die erste Spalte unter beob. und ber. enthält die $\pi$-(parallelen), die zweite die $\sigma$-(senkrechten) Komponenten.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_0^1 - p_1^1$ | 0 | 11,75 | 0 | 11,73 | (0) 5 / 2 |
| $d_1^1 - p_1^1$ | 4,59 | 7,11<br>11,80 | 4,69 | 7,04<br>11,73 | (2) 3 5 / 2 |
| $d_2^1 - p_1^1$ | 0<br>4,62 | 2,32<br>7,00<br>11.57 | 0<br>4,69 | 2,34<br>7,04<br>11,71 | (0) (2) 1 3 5 / 2 |
| $d_1^1 - p_2^1$ | 0<br>1,71 | —<br>8,66<br>10,12 | 0<br>1,56 | 7,04<br>8,60<br>10,16 | (0) (2) 9 11 13 / 6 |
| $d_2^1 - p_2^1$ | 1,60<br>3,16 | 5,62<br>6,98<br>8,89<br>10.34 | 1,56<br>3,13 | 5,47<br>7,04<br>8,60<br>10,16 | (2) (4) 7 9 11 13 / 6 |

Nr. 2. 9 Linien.

| $j$ | $d^1$ 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $p^2$ 1 | (10)<br>36431,44 | 89,95 (20 r)<br>36521,39 | 184,11 (15)<br>36705,50 | | |
| | | 252,01 | 251,97 | | |
| $p^2$ 2 | | (20)<br>36269,38 | 184,15 (30 r)<br>36453,53 | 288,02 (40 r)<br>36741,55 | |
| | | | 390,59 | 390,55 | |
| $p^2$ 3 | | | (1)<br>36062,94 | 288,06 (25 r)<br>36351,00 | 415,84 (60 R)<br>36766,84 |

Kombination: $d_i^1 - p_j^2$.

Intensitätsregel: Am stärksten ist die Linie:

$$d_4^1 - p_3^2 = 36766{,}84\ \text{cm}^{-1}.$$

Dann folgen:

$$d_3^1 - p_2^2 = 36741{,}55\ \text{cm}^{-1},$$
$$d_2^1 - p_1^2 = 36705{,}50\ \text{cm}^{-1}.$$

Intervallregel: $\Delta d^1$ wie in Nr. 1.

$$\Delta p^2;\ 252{,}0 : 390{,}6 = \frac{1{,}8 : 3\ \text{beob.}}{2 : 3\ \text{theor.}}$$

Nach der Struktur des Multipletts und der Intervallregel könnte dieser von uns als $p^2$ bezeichnete Term auch als $D$-Term im Triplettsystem angesprochen werden. Da indessen die Linie $d_4^1 - p_3^2$ mit einer Intensität 60 $R$ bedeutend stärker ist als $d_3^1 - p_3^2$ mit 25 $r$, welch letztere Linie bei der Deutung $(d^1 D)$ am intensivsten sein müßte, bestätigt sich die Deutung $(d^1 p^2)$. [In Multiplett 24, welches vom Typus $(d D)$ ist, wird sich zeigen, daß die stärksten Linien tatsächlich zu $\Delta j = 0$ gehören]. Schließlich spricht auch der Zeemaneffekt von

$\nu$ 36431,44 $cm^{-1}$ für unsere Anschauung; in der folgenden Tabelle bringen wir die theoretischen Aufspaltungswerte in beiden Fällen verglichen mit dem gemessenen:

| Kombination | Typus | ber. | | beob. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_0^1 - p_1^2$ | $\frac{(0)\ 5}{2}$ | 0 | 11,73 | 0 | 12,16 |
| $d_0^1 - D_1$ | $\frac{(0)\ 1}{2}$ | 0 | 2,34 | | |

und es zeigt sich bessere Übereinstimmung bei Zugrundelegung unserer Deutung.

Nr. 3. 12 Linien.

| $j$ | $d^1$: 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | (5 r) 25662,35 | | | |
| | | *71,12* | | | |
| 1 | (6 r) 25501,31 *89,92* | (5 r) 25591,23 *184,12* | (6 R) 25775,35 | | |
| | | *139,78* | *139,68* | | |
| 2 | | (6 r) 25451,45 *184,22* | (6 r) 25635,67 *288,10* | (6 R) 25923,77 | |
| | | | *199,53* | *199,53* | |
| 3 | | | (7 R) 25436,14 *288,10* | (7 R) 25724,24 *415,95* | (6 R) 26140,19 |
| | | | | *240,21* | *240,19* |
| 4 | | | | (6 R) 25484,03 *415,97* | (7 R) 25900,00 |

Kombination: $d_i^1 - \bar{d}_j^1$; $i, j = 0, 1, 2, 3, 4$.

Man beachte das Ausfallen von $0 \longrightarrow 0$.

Dieses und die folgenden Multipletts sind die in der Einleitung erwähnten Analoga zu den Gruppen $(p\,\bar{p})$ der Erdalkalien.

Intensitätsregel [1]): Die stärkste Linie ist:

$$d_4^1 - \bar{d}_4^1 = 25900{,}00 \text{ (300 } R \text{ nach King)}.$$

Dann folgen:

$$d_3^1 - \bar{d}_3^1 = 25724{,}24$$
$$d_2^1 - \bar{d}_2^1 = 25635{,}67$$
$$d_1^1 - \bar{d}_1^1 = 25591{,}23$$

Intervallregel: $\Delta d^1$ wie in Nr. 1.

$$\Delta \bar{d}^1;\ 71{,}1 : 139{,}7 : 199{,}5 : 240{,}2 = \begin{matrix} 1{,}2 : 2{,}3 : 3{,}3 : 4 \text{ beob.} \\ 1 \ : 2 \ : 3 \ : 4 \text{ theor.} \end{matrix}$$

[1]) Die sehr guten Intensitätsangaben von King versagen hier, da die Linien dieses Multipletts teils im Spektralbereich der alten, teils in dem der neuen Arbeit liegen und der Intensitätsmaßstab in beiden Arbeiten verschieden ist. Die obigen Intensitäten sind die von Burns geschätzten.

Sämtliche Linien zeigen den Zeemaneffekt (0) 3/2 ebenso wie in der $(p\,\bar{p})$-Gruppe im Triplettsystem.

Nr. 4. Nach Walters 14 Linien, nach Verf. 12 Linien.

In diesem Multiplett glaubte Walters eine bemerkenswerte Abweichung von der gewohnten Struktur feststellen zu können. Das von ihm angegebene Multiplett hat folgende Form (Fig. 1).

Die Vertikaldifferenzen sind die des $d^1$-Terms. Es scheinen hier also 3 Linien dem Auswahlprinzip der inneren Quantenzahl zu widersprechen. Die nach unserer Meinung richtige Struktur des Multipletts erhält man durch Weglassung der drei oben eingeklammerten Linien und Anfügung einer neuen Linie an der in Fig. 1 durch einen Stern markierten Stelle; die drei ausgelassenen Linien werden wir in Nr. 23 unterbringen. Das Frequenzschema ist nun das folgende:

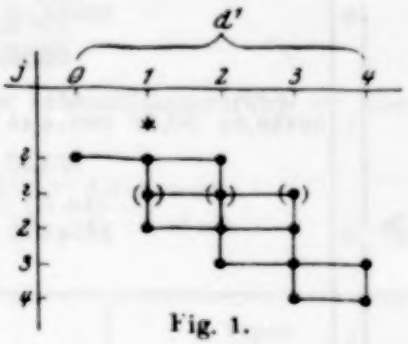



Fig. 1.

Nr. 4. 12 Linien.

| $j$ | $d^1$ 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | (60 $R$) 33233,45[1] | | | |
| | | *104,49* | | | |
| 1 | (50 $R$) 33039,01 | *89,95* (15 $r$) 33128,96 | *184,12* (100 $R$) 33313,08 | | |
| | | *215,53* | *215,55* | | |
| $\bar{d}^2$ 2 | | (80 $R$) 32913,43 | *184,10* (100 $R$) 33097,53 | *288,01* (100 $R$) 33385,54 | |
| | | | *294,43* | *294,37* | |
| 3 | | | (100 $R$) 32803,10 | *288,07* (150 $R$) 33091,17 | *415,96* (125 $R$) 33507,13 |
| | | | | *411,19* | *411,20* |
| 4 | | | | (100 $R$) 32679,98 | *415,95* (200 $R$) 33095,93 |

Kombination: $d_i^1 - \bar{d}_j^2$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$d_4^1 - \bar{d}_4^2 = 33095{,}93\ (200\ R).$$

Dann folgen:

$$d_3^1 - \bar{d}_3^2 = 33091{,}17\ (150\ R),$$
$$d_2^1 - \bar{d}_2^2 = 33097{,}53\ (100\ R),$$
$$d_1^1 - \bar{d}_1^2 = 33128{,}96\ (15\ r).$$

Unsere Abänderung von Multiplett 4 verursacht auch eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit der Intervallregel:

$$\Delta d^1 \text{ wie in 1.}$$

$$\Delta \bar{d}^2;\ 104{,}5 : 215{,}5 : 294{,}4 : 411{,}2 = \begin{matrix} 1{,}0 : 2{,}1 : 2{,}9 : 4 & \text{beob.} \\ 1 : 2 : 3 : 4 & \text{theor.} \end{matrix}$$

Sämtliche Linien zeigen den Zeemaneffekt (0) 3/2.

[1]) Diese Linie ist neu.

**Nr. 5. 12 Linien.**

| $j$ \ $d^1$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | (8 r) 39603,02 | | | |
| | | *86,56* | | | |
| 1 | (8 r) 39426,34 *90,12* | (3) 39516,46 *183,90* | (12 r) 39700,36 | | |
| | | *173,26* | *173,16* | | |
| 2 | | (10 R) 39343,20 *184,00* | (3) 39527,20 *288,05* | (15 R) 39815,25 | |
| | | | *261,49* | *261,43* | |
| 3 | | | (10 r) 39265,71 *288,11* | (15 r) 39553,82 *415,90* | (20 R) 39969,72 |
| | | | | *343,90* | *344,09* |
| 4 | | | | (10 r) 39209,92 *415,71* | (40 R) 39625,63 |

$\bar{d}^3$

**Kombination:** $d_i^1 - \bar{d}_j^3$.

**Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:**

$$d_4^1 - \bar{d}_4^3 = 39625{,}63 \text{ (40 } R\text{)}.$$

**Dann folgen:**

$$d_i^1 - \bar{d}_i^3, \quad i = 3, 2, 1.$$

**Intervallregel:** $\Delta d^1$ wie in 1.

$$\Delta \bar{d}^3;\ 86{,}6 : 173{,}2 : 261{,}5 : 344{,}0 = \frac{1{,}0 : 2{,}0 : 3{,}0 : 4 \text{ beob.}}{1 : 2 : 3 : 4 \text{ theor.}}.$$

**Die Übereinstimmung ist für diesen Term sehr gut.**
**Die beobachteten Zeemaneffekte sind vom Typus (0) 3/2.**

**Nr. 6. 12 Linien.**

| $j$ \ $d^1$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (80 R) 26688,31 *89,91* | (80 R) 26778,22 *184,11* | (20 r) 26962,43 | | |
| | | *106,77* | *106,76* | | |
| 2 | | (125 R) 26671,45 *184,12* | (100 R) 26855,57 *288,09* | (20 r) 27143,66 | |
| | | | *164,88* | *164,90* | |
| 3 | | | (150 R) 26690,69 *288,07* | (100 R) 26978,76 *415,91* | (20 r) 27394,67 |
| | | | | *227,88* | *227,85* |
| 4 | | | | (200 R) 26750,88 *419,94* | (100 R) 27166,82 |
| | | | | | *292,29* |
| 5 | | | | | (800 R) 26874,53 |

$f^1$

Kombination: $d_i^1 - f_j^1$.

Intensitätsregel: Die stärksten Linien sind der Reihe nach

$$d_4^1 - f_5^1 = 26874{,}53 \ (300\ R),$$
$$d_3^1 - f_4^1 = 26750{,}88 \ (200\ R),$$
$$d_2^1 - f_3^1 = 26690{,}69 \ (150\ R),$$
$$d_1^1 - f_2^1 = 26671{,}45 \ (125\ R),$$
$$d_0^1 - f_1^1 = 26688{,}31 \ (80\ R).$$

Die Übereinstimmung mit der theoretischen Intensitätsabstufung ist hier geradezu vollkommen.

Intervallregel: $\Delta d^1$ wie in 1.

$$\Delta f^1;\ 106{,}7 : 164{,}9 : 227{,}9 : 292{,}3 = \frac{1{,}8 : 2{,}8 : 3{,}9 : 5 \text{ beob.}}{2 \ : 3 \ : 4 \ : 5 \text{ theor.}}$$

Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_1^1 - f_1^1$ | 6,92 | 0 | 7,04 | 0 | (3) 0 3 |
| | | 7,02 | | 7,04 | 2 |
| $d_1^1 - f_2^1$ | 0 | 2,34 | 0 | 2,34 | (0) (1) 1 2 3 |
| | 2,48 | 4,70 | 2,34 | 4,69 | 2 |
| | | 6,94 | | 7,04 | |
| $d_2^1 - f_3^1$ | 2,25 | 2,34 | 2,34 | 2,34 | (1) (2) 1 2 3 4 |
| | 4,67 | 4,67 | 4,69 | 4,69 | 2 |
| | | 7,04 | | 7,04 | |
| | | 9,37 | | 9,38 | |
| $d_3^1 - f_2^1$ | 0 | — | 0 | 2,34 | (0) (1) (2) 1 2 3 4 5 |
| | 2,29 | 4,64 | 2,34 | 4,69 | 2 |
| | 4,70 | 6,96 | 4,69 | 7,04 | |
| | | 9,34 | | 9,38 | |
| | | 11,81 | | 11,71 | |

Nr. 7. 12 Linien.

| $j$ | $d^1$ = 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| | (20) | (30 $R$) | (15 $r$) | | |
| 1 | 33714,06 *89,91* | 33803,97 *184,15* | 33988,12 | | |
| | | *144,95* | *144,94* | | |
| | | (40 $R$) | (50 $R$) | (25 $r$) | |
| 2 | | 33659,02 *184,16* | 33843,18 *288,13* | 34131,31 | |
| | | | *218,46* | *218,47* | |
| | | | (60 $R$) | (60 $R$) | (20 $r$) |
| $f^2$ 3 | | | 33624,72 *288,12* | 33912,84 *415,88* | 34328,72 |
| | | | | *289,24* | *289,19* |
| | | | | (60 $R$) | (60 $R$) |
| 4 | | | | 33623,60 *415,93* | 34039,53 |
| | | | | | *344,16* |
| | | | | | (120 $R$) |
| 5 | | | | | 33695,37 |

Kombination $d_i^1 - f_j^2$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$d_4^1 - f_5^2 = 33695{,}37 \ (125\ R).$$

Dann folgen der Reihe nach:

$$d_3^1 - f_4^2;\quad d_2^1 - f_3^2;\quad d_1^1 - f_2^2;\quad d_0^1 - f_1^2.$$

Intervallregel: $\Delta d^1$ wie in 1.

$$\Delta f^2;\quad 144{,}9 : 218{,}5 : 289{,}2 : 344{,}1 = \frac{2{,}1 : 3{,}2 : 4{,}2 : 5 \text{ beob.}}{2 : 3 : 4 : 5 \text{ theor.}}.$$

**Zeemaneffekt.**

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_1^1 - f_1^2$ | 7,12 | 0<br>7,14 | 7,04 | 0<br>7,04 | $\frac{(3)\ 0\ 3}{2}$ |
| $d_2^1 - f_1^3$ | ? | 0<br>6,90<br>13,98 | 0<br>7,04 | 0<br>7,04<br>14,08 | $\frac{(0)\ (3)\ 0\ 3\ 6}{2}$ |

Nr. 8. 12 Linien.

| $j$ | $d^1$ 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $f^3$ 1 | (15 r)<br>40152,42 *90,03* | (15 *R*)<br>40242,45 *184,08*<br>*112,66* | (½ 12 *R*)<br>40426,53<br>*112,58* | | |
| 2 | | (20 *R*)<br>40129,79 *184,16* | (20 *R*)<br>40313,95 *287,99*<br>*176,04* | (4)<br>40601,94<br>*175,98* | |
| 3 | | | (30 *R*)<br>40137,91 *288,05* | (½ 12 *R*)<br>40425,96 *416,05*<br>*247,55* | (4)<br>40842,01<br>*247,66* |
| 4 | | | | (40 *R*)<br>40178,41 *415,94* | (10 r)<br>40594,35<br>*337,14* |
| 5 | | | | | (60 *R*)<br>40257,21 |

Kombination: $d_i^1 - f_j^3$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$d_4^1 - f_5^3 = 40257{,}21 \ (60\ R).$$

Dann folgen:

$$d_3^1 - f_4^3;\quad d_2^1 - f_3^3;\quad d_1^1 - f_2^3;\quad d_0^1 - f_1^3.$$

Intervallregel: $\Delta d^1$ wie in 1.

$$\Delta f^3;\quad 112{,}6 : 176{,}0 : 247{,}7 : 337{,}1 = \frac{1{,}9 : 2{,}6 : 3{,}7 : 5 \text{ beob.}}{2 : 3 : 4 : 5 \text{ theor.}}.$$

Die bisherigen Multipletts hatten alle den $d^1$-Term zum Endterm; wir teilen jetzt einige Kombinationen mit, bei welchen ein Bergmannterm, $\bar{f}^1$, an die Stelle von $d^1$ tritt.

**Nr. 9. 12 Linien.**

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | (30) 18395,76 | | | | |
| | *71,10* | | | | |
| 1 | (40) 18324,66 | *168,93* (40) 18493,59 | | | |
| | *139,68* | *139,69* | | | |
| $\bar{d}^1$ 2 | (15) 18184,98 | *168,92* (40) 18353,90 | *257,72* (50) 18611,62 | | |
| | | *199,50* | *199,51* | | |
| 3 | | (18) 18154,40 | *257,71* (40) 18412,11 | *351,29* (50) 18763,40 | |
| | | | *240,19* | *240,19* | |
| 4 | | | (12) 18171,92 | *351,29* (40) 18523,21 | *448,51* (60) 18971,72 |

**Kombination:** $\bar{f}_i^1 - \bar{d}_j^1$.

**Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:**

$$\bar{f}_5^1 - \bar{d}_4^1 = 18971{,}72\ (60).$$

**Dann folgen:**

$\bar{f}_4^1 - \bar{d}_3^1$ (50); $\bar{f}_3^1 - \bar{d}_2^1$ (50); $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_1^1$ (40); $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_0^1$ (30).

**Intervallregel:** $\Delta \bar{d}^1$ wie in 3.

$$\Delta \bar{f}^1;\ 168{,}9 : 257{,}7 : 351{,}3 : 448{,}5 = \frac{1{,}9 : 2{,}9 : 3{,}9 : 5 \text{ beob.}}{2 : 3 : 4 : 5 \text{ theor.}}.$$

**Zeemaneffekt.**

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_0^1$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) 0 |
| $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_1^1$ | 7,03 | 0 | 7,04 | 0 | (3) 0 3 |
| | | 7,08 | | 7,04 | 2 |
| $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_2^1$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) (3) 0 3 6 |
| | 6,98 | 7,01 | 7,04 | 7,04 | 2 |
| | | 14,03 | | 14,08 | |
| $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_1^1$ | 0 | 2,28 | 0 | 2,34 | (0) (1) 1 2 3 |
| | 2,30 | 4,66 | 2,34 | 4,69 | 2 |
| | | 7,00 | | 7,04 | |
| $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_2^1$ | 2,38 | 2,32 | 2,34 | 2,34 | (1) (2) 1 2 3 4 |
| | 4,70 | 4,66 | 4,69 | 4,69 | 2 |
| | | 6,98 | | 7,04 | |
| | | 9,32 | | 9,37 | |
| $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_3^1$ | 0 | — | 0 | 2,34 | (0) (1) (2) 1 2 3 4 5 |
| | 2,28 | — | 2,34 | 4,69 | 2 |
| | 4,68 | 7,09 | 4,69 | 7,04 | |
| | | 9,34 | | 9,38 | |
| | | 11,67 | | 11,71 | |

Nr. 10. 15 Linien nach Walters, 12 Linien nach Verf.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| | (40 r) | | | | |
| 0 | 25966,89 [1]) | | | | |
| | *104,51* | | | | |
| | (40 r) | (60 R) | | | |
| 1 | 25862,38 *168,92* | 26031,30 | | | |
| | *215,52* | *215,53* | | | |
| | (10) | (60 R) | (80 R) | | |
| $\bar{d}^2$ 2 | 25646,86 *168,91* | 25815,77 *257,73* | 26073,50 | | |
| | | *294,45* | *294,45* | | |
| | | (8) | (60 R) | (125 R) | |
| 3 | | 25521,32 *257,73* | 25779,05 *351,30* | 26130,35 | |
| | | | *411,21* | *411,19* | |
| | | | (5) | (15) | (200 R) |
| 4 | | | 25367,84 *351,32* | 25719,16 *448,50* | 26167,66 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - \bar{d}_j^2$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$\bar{f}_5^1 - \bar{d}_4^2 = 26167{,}66\ \text{cm}^{-1}\ (200\ R).$$

Dann folgen:

$\bar{f}_4^1 - \bar{d}_3^2$ (125 $R$); $\bar{f}_3^1 - \bar{d}_2^2$ (80 $R$); $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_1^2$ (60 $R$); $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_0^2$ (40 $r$).

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in 9; $\Delta \bar{d}^2$ wie in 4.

Auch in diesem Multiplett, in welchem wie in Nr. 4 der $d^2$-Term auftritt, wäre nach Walters ein Widerspruch gegen das Auswahlprinzip der inneren Quantenzahl zu sehen, den unsere Abänderung ungezwungen beseitigt. Dieselbe wird durch das Wiederauftreten der Differenz 104,5 sowie durch den richtigen Zeemaneffekt der mit ihr verbundenen Linie ($\lambda$ 3849,970 Å.-E., $\nu$ 25966,89 cm$^{-1}$) bestätigt. Die drei Linien, die Walters in obigem Multiplett mit hereinbezieht, werden in Nr. 27 eingeordnet werden.

Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_0^2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) 0 |
| $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_1^2$ | 6,96 | 0 | 7,04 | 0 | (3) 0 3 |
| | | 7,02 | | 7,04 | 2 |
| $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_1^2$ | 0 | 2,31 | 0 | 2,35 | (0) (1) 1 2 3 |
| | 2,42 | 4,68 | 2,35 | 4,69 | 2 |
| | | 6,96 | | 7,04 | |
| $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_2^2$ | 2,32 | 2,44 | 2,35 | 2,35 | (1) (2) 1 2 3 4 |
| | 4,69 | 4,72 | 4,69 | 4,69 | 2 |
| | | 6,98 | | 7,04 | |
| | | 9,28 | | 9,38 | |

[1]) Diese Linie ist neu.

Nr. 11. 12 Linien.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{d}^3$ 0 | (20) 32336,56 | | | | |
| | *86,77* | | | | |
| 1 | (15) 32249,79 | *168,92* | (20) 32418,71 | | |
| | *173,14* | | *173,15* | | |
| 2 | (12) 32076,65 | *168,91* | (20) 32245,56 | *257,69* | (25 *r*) 32503,25 |
| | | | *261,57* | | *261,47* |
| 3 | | | (15) 31983,99 | *257,79* | (20) 32241,78 |
| | | | | | *344,00* |
| 4 | | | | | (10) 31897,78 |

| $j$ | $\bar{f}^1$ 4 | 5 |
|---|---|---|
| $\bar{d}^3$ 2 | *351,26* | (30 *r*) 32593,04 |
| | | *343,99* |
| 3 | *351,27* | (20) 32249,05 |
| | | *448,45* |
| 4 | | (40 *R*) 32697,50 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - \bar{d}_j^3$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$\bar{f}_5^1 - \bar{d}_4^3 = 32697{,}50\ \text{cm}^{-1}\ (40\ R).$$

Dann folgen:

$\bar{f}_4^1 - \bar{d}_3^3$ (30 *r*); $\bar{f}_3^1 - \bar{d}_2^3$ (25 *r*); $\bar{f}_2^1 - \bar{d}_1^3$ (20); $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_0^3$ (20).

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in 9; $\Delta \bar{d}^3$ wie in 5.

## Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_0^3$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) 0 |
| $\bar{f}_1^1 - \bar{d}_2^3$ | 0 | — | 0 | 0 | (0) (3) 0 3 6 |
| | — | 6,88 | 7,04 | 7,04 | 2 |
| | | 13,84 | | 14,08 | |
| $f_2^1 - \bar{d}_1^3$ | 0 | 2,22 | 0 | 2,34 | (0) (1) 1 2 3 |
| | 2,64 | 4,58 | 2,34 | 4,69 | 2 |
| | | — | | 7,04 | |
| $f_2^1 - \bar{d}_2^3$ | 2,21 | 2,16 | 2,34 | 2,34 | (1) (2) 1 2 3 4 |
| | 4,93 | 4,58 | 4,69 | 4,69 | 2 |
| | | 6,82 | | 7,04 | |
| | | — | | 9,38 | |

Nr. 12. 13 Linien.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (6) 19511,63 | *168,92* (4) 19680,55 | | | |
| | *106,77* | *106,78* | | | |
| 2 | (4) 19404,86 | *168,91* (6) 19573,77 | *257,74* (7) 19831,51 | | |
| | | *164,87* | *164,90* | | |
| 3 | | (6) 19408,90 | *257,71* (7) 19666,61 | *351,32* (8) 20017,93 | |
| | | | *227,86* | *237,89* | |
| 4 | | | (6) 19438,75 | *351,29* (10) 19790,04 | *448,51* (4) 20238,55 |
| | | | | *292,27* | *292,27* |
| 5 | | | | (5) 19497,77 | *448,51* (12) 19946,28 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - f_j^1$; $i, j = 1, 2, 3, 4, 5$.

Dieses Multiplett sowie die beiden folgenden kann man als Verallgemeinerungen der bekannten Götzeschen Gruppen $(d\,\bar{d})$ in den Spektren von Ca, Sr, Ba auffassen.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$\bar{f}_5^1 - f_5^1 = 19946{,}28\ \text{cm}^{-1}\ (12).$$

Dann folgen:

$$\bar{f}_4^1 - f_4^1\ (10);\ \bar{f}_3^1 - f_3^1\ (7);\ \bar{f}_2^1 - f_2^1\ (6);\ \bar{f}_1^1 - f_1^1\ (6).$$

Intervallregel: $\Delta\bar{f}^1$ wie in 9; $\Delta f^1$ wie in 6.

Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{f}_1^1 - f_1^1$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) 0 |
| $\bar{f}_2^1 - f_1^1$ | ? | 0 | 0 | 0 | (0) (1) 0 1 2 |
| | | 4,30 | 4,69 | 4,69 | |
| | | 9,22 | | 9,38 | |
| $\bar{f}_2^1 - f_2^1$ | ? | 4,71 | 0 | 4,69 | (0) 1 |
| $f_3^1 - f_3^1$ | ? | 5,84 | 0 | 5,86 | (0) 5 / 4 |
| $\bar{f}_4^1 - f_4^1$ | ? | 6,21 | 0 | 6,33 | (0) 27 / 20 |
| $\bar{f}_5^1 - f_5^1$ | 0 | 6,56 | 0 | 6,56 | (0) 7 / 5 |

Nr. 13. 13 Linien.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $f^2$ 1 | (60 *R*) 26537,43 | *168,92* (40 *R*) 26706,35 | | | |
| | *144,90* | *144,93* | | | |
| 2 | (30 *R*) 26392,53 | *168,89* (80 *R*) 26561,42 | *257,73* (40 *R*) 26819,15 | | |
| | | *218,44* | *218,44* | | |
| 3 | | (40 *R*) 26342,98 | *257,73* (125 *R*) 26600,71 | *351,29* (40 *R*) 26952,00 | |
| | | | *289,24* | *289,24* | |
| 4 | | | (40 *R*) 26311,47 | *351,29* (125 *R*) 26662,76 | *448,51* (40 *R*) 27111,27 |
| | | | | *344,11* | *344,15* |
| 5 | | | | (30 *R*) 26318,65 | *448,47* (150 *R*) 26767,12 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - f_j^2$; $i, j = 1, 2, \ldots 5$.

Intensitätsregel: Die stärksten Linien sind der Reihe nach:

$\bar{f}_5^1 - f_5^1 = 26767{,}12$ (150 *R*); $\bar{f}_4^1 - f_4^1$ (125 *R*); $\bar{f}_3^1 - f_3^1$ (125 *R*);
$\bar{f}_2^1 - f_2^1$ (80 *R*); $\bar{f}_1^1 - f_1^1$ (60 *R*).

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in 9; $\Delta f^2$ wie in 7.

Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{f}_1^1 - f_1^2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) 0 |
| $\bar{f}_1^1 - f_2^2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) (1) 0 1 2 |
| | 4,58 | 4,65 | 4,69 | 4,69 | |
| | | 9,29 | | 9,38 | |
| $\bar{f}_2^1 - f_1^2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) (1) 0 1 2 |
| | 4,64 | 4,68 | 4,69 | 4,69 | |
| | | 9,38 | | 9,38 | |
| $\bar{f}_2^1 - f_2^2$ | 0 | 4,62 | 0 | 4,69 | (0) 1 |
| $\bar{f}_3^1 - f_3^2$ | 0 | 5,80 | 0 | 5,85 | (0) 5 / 4 |
| $\bar{f}_4^1 - f_4^2$ | 0 | 6,26 | 0 | 6,33 | (0) 27 / 20 |
| $\bar{f}_5^1 - f_5^2$ | 0 | 6,52 | 0 | 6,56 | (0) 7 / 5 |

Nr. 14. 13 Linien.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (15) 32975,86 | *168,81* | (12) 33144,67 | | |
| | *112,56* | | *112,45* | | |
| 2 | (15) 32863,30 | *168,92* | (15) 33032,22 | *257,76* | (10) 33289,98 |
| | | | *175,91* | | *175,92* |
| $f^3$ 3 | | | (15) 32856,31 | *257,75* | (15 r) 33114,06 |
| | | | | | *247,73* |
| 4 | | | | | (15) 32866,33 |
| | | | | | |
| 5 | | | | | |

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | |
| | | | | | |
| 2 | | | | | |
| | | | | | |
| $f^3$ 3 | | | | (10) 33465,38 | |
| | | | | *247,76* | |
| 4 | | | *351,29* | (25 r) 33217,62 | *448,48* (10) 33666,10 |
| | | | | *337,08* | *337,08* |
| 5 | | | | (15) 32880,54 | *448,48* (30 R) 33329,02 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - f_j^3$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$\bar{f}_5^1 - f_5^3 = 33329{,}02\ (30\ R).$$

Dann folgen: $\bar{f}_i^1 - f_i^3$; $i = 4, 3, 2, 1$.

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in 9; $\Delta f^3$ wie in 8.

Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $f_2^1 - f_1^3$ | ? | 0 | 0 | 0 | (0) (1) 0 1 2 |
| | | 4,70 | 4,69 | 4,69 | |
| | | 9,14 | | 9,38 | |
| $f_2^1 - f_2^3$ | 0 | 4,64 | 0 | 4,69 | (0) 1 |
| $f_3^1 - f_3^3$ | 0 | 5,85 | 0 | 5,86 | (0) 5 / 4 |
| $f_4^1 - f_4^3$ | 0 | 6,35 | 0 | 6,33 | (0) 27 / 20 |
| $f_5^1 - f_5^3$ | 0 | 6,48 | 0 | 6,56 | (0) 7 / 5 |

Ebenso wie sich im Vanadiumspektrum [1]) ein Überbergmannterm des Quartettsystems nachweisen ließ, zeigt sich, daß im Eisen ein von Walters gefundenes Multiplett als Kombination des $\bar{f}^1$-Terms mit einem Quintettüberbergmannterm [2]) angesprochen werden muß.

[1]) O. Laporte, Phys. ZS. **24**, 510, 1923.

[2]) Wir gebrauchen im folgenden für die Überbergmannterme die sehr zweckmäßige Bezeichnung $g$ oder $G$, die von Sommerfeld (Ann. d. Phys. **73**, 209, 1924) vorgeschlagen wurde.

Walters gibt dieses Multiplett in unvollständiger Form an, eine von den drei noch fehlenden Linien konnten wir auffinden; eine zweite, deren Frequenz berechnet wurde, ließ sich — vielleicht wegen zu geringer Intensität — nicht feststellen, während die letzte fehlende Linie wohl erst mit Hilfe genauer Zeemaneffektbeobachtungen gefunden werden kann.

Nr. 15. Nach Walters 9 Linien, nach Verf. 12 Linien.

| $j$ | $f^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{g}^1$ 2 | (80 *R*) 27701,70 | *168,91* (25 *R*) 27870,61 | *257,73* (12) 28128,34 | | |
| | | *244,77* | *244,78* | | |
| 3 | | (100 *R*) 27625,84 | *257,72* (30 *R*) 27883,56 | *351,29* (8) 28234,85 | |
| | | | *354,27* | *354,28* | |
| 4 | | | (100 *R*) 27529,29 | *351,28* (20 *R*) 27880,57 | *448,5* (ber.) 28329,1 |
| | | | | *474,92* | *474,9* |
| 5 | | | | (100 *R*) 27405,65 | *448,53* (12 *r*) 27854,18 |
| | | | | | *61,44* |
| 6 | | | | | (200 *R*) (?) 27915,62 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - \bar{g}_j^1$; $i = 1, 2 \ldots 5$; $j = 2, 3 \ldots 6$.

Die Linie $\nu$ 27915,62 $cm^{-1}$ ist die einzige, die in dieser Gegend des Eisenspektrums, was ihre Intensität anlangt, als Linie $\bar{f}_5^1 - \bar{g}_6^1$ in Betracht käme. Allerdings widerspricht das so gewonnene $\Delta \bar{g}_{56}^1$ der Intervallregel.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$\bar{f}_5^1 - \bar{g}_6^1 \ (200\ R).$$

Dann folgen:

$\bar{f}_4^1 - \bar{g}_5^1$ (100 *R*); $\bar{f}_3^1 - \bar{g}_4^1$ (100 *R*); $\bar{f}_2^1 - \bar{g}_3^1$ (100 *R*); $\bar{f}_1^1 - \bar{g}_2^1$ (80 *R*).

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in 9.

$$\Delta \bar{g}^1: \quad 244{,}8 : 354{,}3 : 474{,}9 : -61{,}4 = \frac{2{,}6 : 3{,}7 : 5 : ?\ \text{beob.}}{3 \ : 4 \ : 5 : 6\ \text{theor.}}.$$

Nr. 16. 8 Linien.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $p^2$ 1 | (1) 29254,81 | *168,95* (2) 29423,76 | | | |
| | *252,08* | *252,00* | | | |
| 2 | (1) 29002,73 | *169,03* (2) 29171,76 | *257,72* (3) 29429,48 | | |
| | | *390,54* | *390,61* | | |
| 3 | | (1) 28781,22 | *257,65* (2) 29038,87 | *351,31* (4) 29390,18 | |

Kombination: $f_i^1 - p_j^3$; $i = 1, 2, 3, 4$; $j = 1, 2, 3$.

Im vorigen Paragraphen haben wir betont, daß bisweilen tief eindringende Bahnen (wie die zum $f$-Term gehörige) unter Verletzung des Auswahlprinzips von $k$ kombinieren können. Obwohl alle Linien dieses Multipletts schwach sind, sind doch entsprechend der Intensitätsregel die Übergänge $f_4^1 - p_3^2$ (4) und $f_3^1 - p_2^2$ (3) am stärksten.

Intervallregel: $\Delta f^1$ wie in 9; $\Delta p^2$ wie in 2.

Die einzige Linie, deren Zeemaneffekt beobachtet ist, ist $f_3^1 - p_2^2$. Die gemessenen Aufspaltungswerte bestätigen unsere Deutung durchaus:

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $f_3^1 - p_2^2$ | 0 | ? | 0 | 0,39 | (0) (7) (14) 18 15 22 29 |
| | 2,73 | | 2,74 | 3,13 | 12 |
| | 5,31 | | 5,47 | 5,86 | |
| | | | | 8,60 | |
| | | | | 11,34 | |

Die nach der Struktur des Multipletts auch mögliche Deutung ($fD$) scheint uns deshalb unzulässig.

Im langwelligeren Teil des Spektrums ließen sich unter den schwächeren, meist zu Klasse IV oder V gehörigen Linien folgende drei Multipletts auffinden, in welchen ein hochliegender $d$-Term, $d^2$, mit den Termen $p^1$, $\bar{d}^1$ und $f^1$ kombiniert.

Nr. 17. 9 Linien.

| $j$ | $d^2$ 0 | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p^1$ 1 | (6) 15862,31 | *85,94* | (12) 15776,37 | *175,29* | (8) 15601,08 | | | | |
| | | | *263,69* | | *263,71* | | | | |
| $p^1$ 2 | | | (5) 16040,06 | *175,27* | (15) 15864,79 | *272,55* | (12) 15592,24 | | |
| | | | | | *412 62* | | *412,70* | | |
| $p^1$ 3 | | | | | (4) 16277,41 | *272,47* | (15) 16004,94 | *384,31* | (25) 15620,63 |

Kombination: $p_i^1 - d_j^2$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$p_3^1 - d_4^2 = 15620{,}63\ \mathrm{cm}^{-1}\ (25).$$

Dann folgen:

$$p_2^1 - d_3^2; \qquad p_1^1 - d_2^2.$$

Intervallregel: $\Delta p^1$ wie in 1.

$$\Delta d^2;\ 86{,}9 : 175{,}3 : 272{,}5 : 384{,}3 = \frac{0{,}9 : 1{,}8 : 2{,}8 : 4 \text{ beob.}}{1 : 2 : 3 : 4 \text{ theor.}}.$$

**Nr. 18. 12 Linien.**

| $j$ | $d^2$ 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{d}^1$ 0 | | (1) 18958,64 | | | |
| | | *71,07* | | | |
| 1 | (5) 19115,72 *86,01* | (1) 19029,71 *175,26* | (10) 18854,45 | | |
| | | *139,70* | *139,70* | | |
| 2 | | (6) 19169,41 *175,26* | (8) 18994,15 *272,58* | (12) 18721,57 | |
| | | | *199,50* | *199,55* | |
| 3 | | | (7) 19193,65 *272,53* | (18) 18921,12 *384,34* | (10) 18536,78 |
| | | | | *240,16* | *240,18* |
| 4 | | | | (5) 19161,28 *384,32* | (30) 18776,96 |

**Kombination:** $\bar{d}_i^1 - d_j^2$.

**Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:**

$$\bar{d}_4^1 - d_4^2 = 18776{,}96\ \text{cm}^{-1}\ (30).$$

**Dann folgen der Reihe nach:**

$$\bar{d}_3^1 - d_3^2\ (18); \quad \bar{d}_2^1 - d_2^2\ (8); \quad \bar{d}_1^1 - d_1^2\ (1).$$

**Intervallregel:** $\Delta\bar{d}^1$ **wie in Nr. 3;** $\Delta d^2$ **wie in Nr. 17.**

**Sämtliche Linien zeigen den Zeemaneffekt (0) 3/2.**

**Nr. 19. 12 Linien.**

| $j$ | $d^2$ 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (10) 17928,69 *85,93* | (10) 17842,76 *175,26* | (1) 17667,50 | | |
| | | *106,77* | *106,73* | | |
| 2 | | (20) 17949,53 *175,30* | (10) 17774,23 *272,52* | (1) 17501,71 | |
| | | | *161,92* | *164,87* | |
| $f^1$ 3 | | | (30) 17939,15 *272,57* | (10) 17666,58 *384,35* | (1) 17282,23 |
| | | | | *227 88* | *227,92* |
| 4 | | | | (40) 17894,46 *384,31* | (10) 17510,15 |
| | | | | | *292,22* |
| 5 | | | | | (50) 17802,37 |

Kombination: $f_i^1 - d_j^2$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$f_5^1 - d_4^2 = 17802{,}37\ \text{cm}^{-1}\ (50).$$

Dann folgen:

$f_4^1 - d_3^2$ (40); $f_3^1 - d_2^2$ (30); $f_2^1 - d_1^2$ (20); $f_1^1 - {}_0^2$ (10).

Intervallregel: $\Delta f^1$ wie in Nr. 6; $\Delta d^2$ wie in Nr. 17.

Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $f_1^1 - d_0^2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) 0 |
| $f_1^1 - d_1^2$ | 7,18 | — | 7,04 | 0 | (3) 0 3 / 2 |
| | | 7,00 | | 7,04 | |
| $f_2^1 - d_1^2$ | 0 | 2,28 | 0 | 2,34 | |
| | 2,32 | 4,68 | 2,34 | 4,69 | (0) (1) 1 2 3 / 2 |
| | | 6,68 | | 7,04[1]) | |

## B. Triplettsystem.

### Nr. 20. 6 Linien.

| $j$ | $\overline{F}^1$ 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| $\overline{D}^1$ 1 | (80 r) 26027,17 | | |
| | *317,71* | | |
| $\overline{D}^1$ 2 | (20) 25709,46 | *407,64* | (75 r) 26117,10 |
| | *502,69* | | *502,69* |
| $\overline{D}^1$ 3 | (10) 25206,77 | *407,64* | (20) 25614,41 *584,70* (100 r) 26199,11 |

Kombination: $\overline{F}_i^1 - \overline{D}_j^1$; $i = 2, 3, 4$; $j = 1, 2, 3$.

Diese Liniengruppe ist ein vollständiges Triplett, das sich von den in der ersten Nebenserie der Erdalkalien auftretenden nur durch seine enorm großen Aufspaltungen unterscheidet. Die Differenz *584,70* $\text{cm}^{-1}$ ist die größte im ganzen Spektrum auftretende; sie dürfte als Aufspaltung eines Bergmannterms einzig dastehen.

[1]) Die Deutung der Aufspaltung 6,68 wurde von Babcock selbst gegeben.

**Intensitätsregel:** Die stärksten Linien sind:

$\overline{F}_4^1 - \overline{D}_3^1 = 26199{,}11\ \mathrm{cm}^{-1}$ (100 r),
$\overline{F}_3^1 - \overline{D}_2^1 = 26117{,}10\ \mathrm{cm}^{-1}$ ( 75 r),
$\overline{F}_2^1 - \overline{D}_1^1 = 26027{,}17\ \mathrm{cm}^{-1}$ (80 r).

**Intervallregel:**

$$\Delta \overline{F}^1;\ 407{,}6 : 584{,}7 = \frac{2{,}8 : 4}{3 : 4}\ \begin{matrix}\text{beob.}\\ \text{theor.}\end{matrix}$$

$$\Delta \overline{D}^1;\ 317{,}7 : 502{,}7 = \frac{1{,}9 : 3}{2 : 3}\ \begin{matrix}\text{beob.}\\ \text{theor.}\end{matrix}$$

**Zeemaneffekt.**

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{F}_2^1 - \overline{D}_2^1$ | 2,40 | 0,89 | 2,35 | 0,78 | (3) (6) 1 4 7 10 |
| | 4,73 | 3,17 | 4,69 | 3,12 | 6 |
| | | 5,50 | | 5,47 | |
| | | 7,98 | | 7,82 | |
| $\overline{F}_2^1 - \overline{D}_3^1$ | 0 | — | 0 | 0 | (0) (2) (4) 0 2 4 6 8 |
| | 3,12 | 3,04 | 3,13 | 3,13 | 3 |
| | 6,16 | 6,30 | 6,25 | 6,25 | |
| | | 9,25 | | 9,38 | |
| | | 12,16 | | 12,51 | |

Nr. 21. 7 Linien.

| $j$ | $\overline{F}^1$ = 2 | | $\overline{F}^1$ = 3 | | $\overline{F}^1$ = 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $F^1$ 2 | (40) 24552,57 | *407,63* | (25) 24960,20 | | |
| | *358,38* | | *358,42* | | |
| $F^1$ 3 | (25) 24194,19 | *407,59* | (45) 24601,78 | *584,70* | (30) 25186,48 |
| | | | *476,57* | | *476,57* |
| $F^1$ 4 | | | (30) 24125,21 | *584,70* | (60 r) 24709,91 |

**Kombination:** $\overline{F}_i^1 - F_j^1;\ i, j = 2, 3, 4.$

**Intensitätsregel:** Die stärksten Linien sind:

$\overline{F}_4^1 - F_4^1 = 24709{,}91\ \mathrm{cm}^{-1}$ (60 r),
$\overline{F}_3^1 - F_3^1 = 24601{,}78\ \mathrm{cm}^{-1}$ (45),
$\overline{F}_2^1 - F_2^1 = 24552{,}57\ \mathrm{cm}^{-1}$ (40).

**Intervallregel:** $\Delta \overline{F}^1$ wie in Nr. 20.

$$\Delta F^1;\ 358{,}4 : 476{,}6 = \frac{3{,}0 : 4}{3 : 4}\ \begin{matrix}\text{beob.}\\ \text{theor.}\end{matrix}$$

**Zeemaneffekt.**

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{F}_2^1 - F_2^1$ | 0 | 3,12 | 0 | 3,13 | (0) 2 / 3 |
| $\overline{F}_3^1 - F_3^1$ | 0 | 1,26 | 0 | 1,17 | (0) (5) (10) 3 8 13 18 23 / 12 |
| | 2,04 | 3,12 | 1,95 | 3,13 | |
| | 4,20 | 5,07 | 3,91 | 5,08 | |
| | | 7,18 | | 7,04 | |
| | | 9,27 | | 9,00 | |
| $\overline{F}_3^1 - F_2^1$ | 0 | 1,14 | 0 | 1,17 | (0) (5) (10) 3 8 13 18 23 / 12 |
| | 1,98 | 3,13 | 1,95 | 3,13 | |
| | 4,00 | 5,05 | 3,91 | 5,08 | |
| | | 6,99 | | 7,04 | |
| | | 9.06 | | 9,00 | |
| $\overline{F}_3^1 - F_3^1$ | 0 | 4,98 | 0 | 5,08 | (0) 13 / 12 |
| $\overline{F}_4^1 - F_4^1$ | 0 | 5,86 | 0 | 5,86 | (0) 5 / 4 |

Auch ein Triplett-Überbergmannterm, den wir $\overline{G}^1$ nennen wollen, läßt sich im Eisenspektrum nachweisen. Er kombiniert mit dem $\overline{F}^1$-Term in einem vollständigen Triplett von folgendem Schema:

**Nr. 22. 6 Linien.**

| $j$ | $\overline{F}^1$ = 2 | | $\overline{F}^1$ = 3 | | $\overline{F}^1$ = 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{G}^1$ 3 | (35) 23110,76 | *407,65* | (25) 23518,41 | *584,70* | (10) 24103,11 |
| | | | *311,83* | | *311,78* |
| $\overline{G}^1$ 4 | | | (35) 23206,58 | *584,75* | (30) 23791,33 |
| | | | | | *388,37* |
| $\overline{G}^1$ 5 | | | | | (35) 23402,96 |

Kombination: $\overline{F}_i^1 - \overline{G}_j^1$; $i = 2, 3, 4$; $j = 3, 4, 5$.

Intensitätsregel: Die stärksten Linien sind:

$$\overline{F}_4^1 - \overline{G}_5^1 = 23402{,}96\ (35),$$
$$\overline{F}_3^1 - \overline{G}_4^1 = 23206{,}58\ (35),$$
$$\overline{F}_2^1 - \overline{G}_3^1 = 23110{,}76\ (35).$$

Intervallregel: $\Delta \overline{F}^1$ wie in Nr. 20.

$$\Delta \overline{G}^1;\ 311{,}8 : 388{,}4 = \begin{matrix} 4{,}0 : 5 \text{ beob.} \\ 4 \ : 5 \text{ theor.} \end{matrix}$$

## C. Interkombinationen.

Wie wir bei Multiplett Nr. 4 erwähnten, erfordert das Auswahlprinzip der $j$ die Weglassung dreier (in Fig. 1 eingeklammerter) Linien, welche alle den Zeemaneffekt (0) 3/2 zeigen. Diese lassen sich mit anderen ebenso starken Linien zu folgendem Schema zusammensetzen:

Nr. 23. 7 Linien.

| $j$ | | $d^1$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 |
| $P^1$ | 0 | | | (5) 33667,44 | | | | | | |
| | | | | *192,72* | | | | | | |
| | 1 | (2) 33384,84 | *89,88* | (3) 33474,72 | *184,30* | (?) 33659,02 | | | | |
| | | | | *415,94* | | *416,08* | | | | |
| | 2 | | | (15 r) 33058,78 | *184,16* | (12 r) 33242,94 | *288,06* | (20 r) 33531,00 | — | |

Kombination: $d_i^1 - P_j^1$; $i = 0, 1, 2, 3, 4$; $j = 0, 1, 2$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$d_3^1 - P_2^1 = 33531{,}00\ \text{cm}^{-1}\ (20\ r).$$

Intervallregel: $\Delta d^1$ wie in Nr. 1.

$$\Delta P^1;\ 192{,}7 : 415{,}9 = \frac{0{,}9 : 2\ \text{beob.}}{1\ \ : 2\ \text{theor.}}.$$

Der Zeemaneffekt sämtlicher Linien ist (0) 3/2.

Man könnte geneigt sein, obiges Multiplett für eine unvollständige Kombination vom Typus $(d^1\,\bar{d})$ anzusehen, wobei auch alle Linien die Aufspaltung (0) 3/2 zeigen müßten. Doch sprechen hiergegen die folgenden zwei Gründe: Erstens sind die $\Delta\nu$ *192,7* und *415,9* durchaus von der Größenordnung von anderen Aufspaltungen von Eisentripletts, dagegen aber viel zu groß als Aufspaltungen eines Quintett-$d$-Terms; eine Extrapolation mit Hilfe der Intervallregel ergäbe für $\Delta\nu_{23}$ bzw. $\Delta\nu_{34}$ Werte von der Größenordnung *600* $\text{cm}^{-1}$ bzw. *800* $\text{cm}^{-1}$, die für einen $d$-Term nicht zulässig

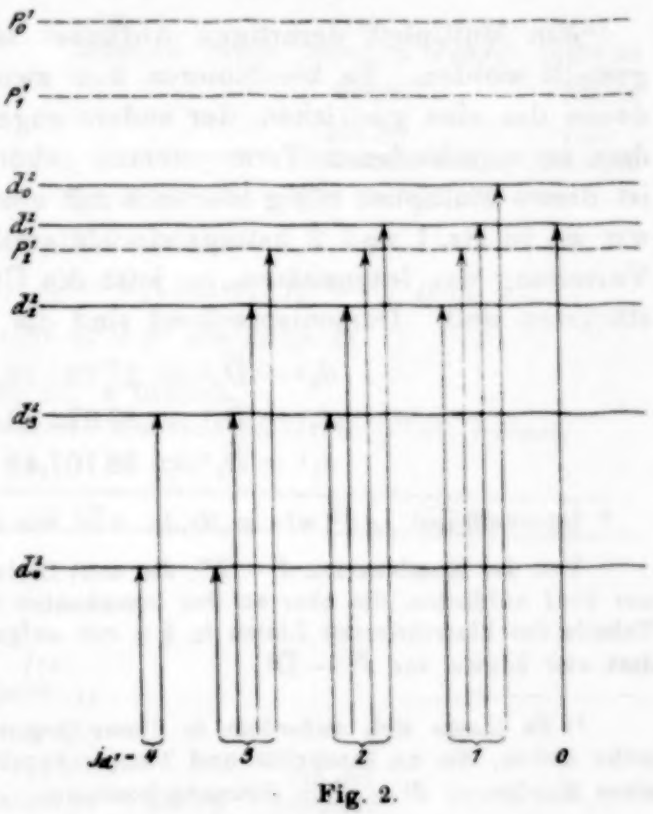



Fig. 2.

sind [1]). Der zweite Grund ist folgender: Wie wir schon oben erwähnten, liegen drei Linien dieses Multipletts, nämlich $d^1_{123} - P_2^1$ völlig unter den Linien der Gruppe 4, die wir als $d^1 - \bar{d}^3$ deuteten. Sehen wir nun auch $P^1$ als einen $\bar{d}$-Term an, so müßten zwei Terme, die sich bei gleichem $r$ und $k$ nur noch in der Laufzahl $m$ unterscheiden, völlig aufeinander liegen, was wohl unmöglich ist. In der vorstehenden Fig. 2 (S. 157) sind die beiden Terme $P^1$ und $\bar{d}^3$ mit ihren einzelnen Niveaus eingezeichnet; wir sehen jetzt, wie bei Kombination mit $d_1^1$, $d_2^1$ und $d_3^1$ sich die Linien $d^1_{123} - P_2^1$ zwischen die Linien $\bar{d}^1_{123} - d_2^2$ und $d^1_{012} - \bar{d}_1^2$ schieben und so eine Durchbrechung des Auswahlprinzips von $j$ vortäuschen.

Nr. 24. 9 Linien.

| $j$ | $d^1$ 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{D}^1$ 1 | (2) 38017,28 *90,15* | (2) 38107,43 *184,18* | (1) 38291,61 | | |
| | | *317,65* | *317,72* | | |
| 2 | | (2) 37789,78 *184,11* | (4) 37973,89 *288,00* | (2) 38261,89 | |
| | | | *502,60* | *502,63* | |
| 3 | | | (2) 37471,29 *287,97* | (4) 37759,26 *415,96* | (2) 38175,22 |

Kombination: $d_i^1 - \bar{D}_j^1$; $i = 0, 1, \ldots 4$; $j = 1, 2, 3$.

Ein Multiplett derartigen Aufbaues ist bisher noch nicht festgestellt worden. Es kombinieren hier zwei Terme miteinander, von denen der eine gestrichen, der andere ungestrichen ist und die außerdem zu verschiedenen Termsystemen gehören. Seiner Struktur nach ist dieses Multiplett völlig identisch mit einer Kombination $(p_i d_j)$, wie wir sie in Nr. 1 und 2 hatten; ein Unterschied zeigt sich nur in der Verteilung der Intensitäten, da jetzt die Übergänge mit $\Delta j = 0$ am stärksten sind. Dementsprechend sind die intensivsten Linien:

$$d_3^1 - \bar{D}_3^1 = 37\,759{,}26\ (4),$$
$$d_2^1 - \bar{D}_2^1 = 37\,973{,}89\ (4),$$
$$d_1^1 - \bar{D}_1^1 = 38\,107{,}43\ (2).$$

Intervallregel: $\Delta d^1$ wie in Nr. 1; $\Delta \bar{D}^1$ wie in Nr. 20.

Von der Kombination $d^1 - F^1$, die acht Linien umfassen müßte, ließen sich nur fünf auffinden, die aber an den berechneten Stellen liegen. Sie sind in der Tabelle der klassifizierten Linien in § 4 mit aufgenommen. Ebenso finden sich dort vier Linien von $f^1 - \bar{D}^1$.

[1]) Es lassen sich außerdem in dieser Gegend des Spektrums keine Linien mehr finden, die an Intensität und Temperaturabhängigkeit als weitere Linien eines Multipletts $d^1 - \bar{d}^x$ in Betracht kommen.

### Nr. 25. 9 Linien.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | (2) 29366,20 | *169,0* (ber.) 29535,2 | *257,9* (1) 29793,13 | | |
| | | *358,3* | *358,49* | | |
| 3 | | (4) 29176,87 | *257,77* (1) 29434,64 | *351,24* (1) 29785,88 | |
| | | | *576,53* | *476,52* | |
| 4 | | | (4) 28958,11 | *351,25* (1) 29309,36 | *448,48* (3) 29757,84 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - F_j^1$; $i = 1, 2, 3, \ldots 5$; $j = 2, 3, 4$.

Die angegebenen Intensitäten von Burns widersprechen der Intensitätsregel. Doch scheint uns dies, da alle Linien sehr schwach sind und wir beide Terme in anderen Multipletts sicher erkannt haben, nicht ausschlaggebend.

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in Nr. 9; $\Delta F^1$ wie in Nr. 21.

### Nr. 26. 8 Linien.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{G}^1$ 3 | — | (30) 28093,55 | *257,77* (15) 28351,32 | *351,26* (3) 28702,58 | |
| | | | *311,82* | *311,79* | |
| 4 | | | (60 *r*) 28039,50 | *351,29* (15) 28390,79 | *448,50* (3) 28839,29 |
| | | | | *388,36* | *388,36* |
| 5 | | | | (100 *R*) 28002,43 | *448,50* (30) 28450,93 |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - \bar{G}_j^1$; $i = 2, 3, 4, 5$; $j = 3, 4, 5$.

Intensitätsregel: Die stärksten Linien sind:

$$\bar{f}_4^1 - \bar{G}_5^1 \ (100\ R); \quad \bar{f}_3^1 - \bar{G}_4^1 \ (60\ r); \quad \bar{f}_2^1 - \bar{G}_3^1 \ (30).$$

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in Nr. 9; $\Delta \bar{G}^1$ wie in Nr. 22.

### Nr. 27. 6 Linien.

Enthält die 3 Linien, welche Walters zu Nr. 10 ($f^1 d^2$) rechnet.

| $j$ | $\bar{f}^1$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $P^1$ 0 | (8) 26400,90 | | | | |
| | *192,73* | | | | |
| 1 | (10) 26208,17 | *168,94* | (10) 26377,11 | | |
| | *415,97* | | *415,95* | | |
| 2 | (15) 25792,20 | *168,96* | (15 *r*) 25961,16 | *257,73* (25 *R*) 26218,89 | — — |

Kombination: $\bar{f}_i^1 - P_j^1$; $i = 1, 2, 3$; $j = 0, 1, 2$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$\bar{f}_3^1 - P_2^1 \ (25\ R).$$

Intervallregel: $\Delta \bar{f}^1$ wie in Nr. 9; $\Delta P^1$ wie in Nr. 23.

Zeemaneffekt.

| Kombination | beob. | | ber. | | Typus |
|---|---|---|---|---|---|
| $f_1^1 - P_0^1$ | 0 | 0 | 0 | 0 | (0) 0 |
| $\bar{f}_1^1 - P_1^1$ | 6,92 | 0 | 7,04 | 0 | (3) 0 3 |
| | | 7,06 | | 7,04 | 2 |
| $\bar{f}_2^1 - P_1^1$ | 0 | 2,34 | 0 | 2,34 | (0) (1) 1 2 3 |
| | 2,29 | 4,62 | 2,34 | 4,69 | 2 |
| | | 6,91 | | 7,04 | |
| $\bar{f}_2^1 - P_2^1$ | 2,29 | 2,30 | 2,34 | 2,34 | (1) (2) 1 2 3 4 |
| | 4,69 | 4,73 | 4,69 | 4,69 | 2 |
| | | 7,16 | | 7,04 | |
| | | 9,40 | | 9,39 | |

Es ist dies das zweite Multiplett, worin der $\bar{f}^1$-Term unter Verletzung des Auswahlprinzips der Azimutalquantenzahl kombiniert. Daß bei tief eindringenden Bahnen das Auswahlprinzip für $k$ durchbrochen werden kann, haben wir schon in § 1 erwähnt.

Nr. 28. 8 Linien.

| $j$ | $\bar{F}^1$ 2 | | $\bar{F}^1$ 3 | | $\bar{F}^1$ 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | — | | | | |
| 1 | (1) 27436,6 | | | | |
| | *173,5* | | | | |
| 2 | (1) 27263,1 | *407,3* | (4) 27670,4 | | |
| | *261,9* | | *261,6* | | |
| 3 | (1) 27001,2 | *407,6* | (3) 27408,8 | *584,8* | (4) 27993,6 |
| | | | *344,0* | | *344,0* |
| 4 | | | (ber.) 27064,8 | *584,8* | (1) 27649,6 |

$\tilde{d}^3$

Kombination: $\bar{F}_i^1 - d_j^3$; $i = 2, 3, 4$; $j = 1, 2, 3, 4$.

Intensitätsregel: Die stärksten Linien sind:

$$\bar{F}_4^1 - \bar{d}_3^3 \ (4); \quad \bar{F}_3^1 - \bar{d}_2^3 \ (4).$$

Intervallregel: $\Delta \bar{F}^1$ wie in Nr. 20; $\Delta \tilde{d}^3$ wie in Nr. 5.

Nr. 29. 9 Linien.

| $j$ | | $\bar{F}^1$ 2 | | $\bar{F}^1$ 3 | | $\bar{F}^1$ 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $f^2$ | 1 | (2) 21723,57 | | | | |
| | | *144,91* | | | | |
| | 2 | (3) 21578,68 | *407,61* | (2) 21986,24 | | |
| | | *218,45* | | *218,44* | | |
| | 3 | (2) 21360,18 | *407,62* | (4) 21767,80 | *584,7* | (ber.) 22352,5 |
| | | | | *289,22* | | *289,2* |
| | 4 | | | (4) 21478,58 | *584,68* | (5) 22063,26 |
| | | | | | | *344,11* |
| | 5 | | | | | (4) 21719,15 |

Kombination: $\bar{F}_i^1 - f_j^2$; $i = 2, 3, 4$; $j = 1, 2, \ldots 5$.

Intensitätsregel: Die stärkste Linie ist:

$$\bar{F}_4^1 - f_5^2 \text{ (5)}.$$

Dann folgen:

$$\bar{F}_3^1 - f_4^2 \text{ (4)} \quad \text{und} \quad \bar{F}_2^1 - f_3^2 \text{ (3)}.$$

Intervallregel: $\Delta \bar{F}^1$ wie in Nr. 20; $\Delta f^2$ wie in Nr. 7.

Nr. 30. 8 Linien.

| $j$ | | $\bar{F}^1$ 2 | | $\bar{F}^1$ 3 | | $\bar{F}^1$ 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{g}^1$ | 2 | (2) 22887,83 | *407,65* | (4) 23295,48 | | |
| | | *244,77* | | *244,84* | | |
| | 3 | (20) 22643,06 | *407,58* | (10) 23050,64 | *584,75* | (1) 23635,39 |
| | | | | *354,21* | | *354,34* |
| | 4 | | | (30) 22696,40 | *584,65* | (15) 23281,05 |
| | | | | | | *474,87* |
| | 5 | | | | | (45 r) 22806,18 |
| | 6 | | | | | — |

Kombination: $\bar{F}_i^1 - \bar{g}_j^1$; $i = 2, 3, 4$; $j = 2, 3, 4, 5$.

Intensitätsregel: Die stärksten Linien sind:

$$\bar{F}_4^1 - \bar{g}_5^1 \text{ (45 r)}; \quad \bar{F}_3^1 - \bar{g}_4^1 \text{ (30)}; \quad \bar{F}_2^1 - \bar{g}_3^1 \text{ (20)}.$$

Intervallregel: $\Delta \bar{F}^1$ wie in Nr. 20; $\Delta \bar{g}^1$ wie in Nr. 15.

§ 3. Das Termschema. 1. Die im vorigen Paragraphen angegebenen Multipletts ermöglichen es nun, die einzelnen Terme in ihrer relativen Lage zueinander festzulegen und in ein Termschema einzutragen, wie dies in der Fig. 3 geschehen ist[1]). Auf parallelen Geraden sind der Größe nach entsprechend ihren oberen Indizes die $p$-, $d$-, $d$-, $f$-, $f$-, $g$-Terme aufgetragen; die Quintetterme sind durch Kreise mit Punkt, die Tripletterme durch Kreise mit Kreuz unterschieden. Die Verbindungslinien der einzelnen Kreise bedeuten die Multipletts; ihre Projektionen auf die Horizontale sind den Frequenzen proportional.

Allerdings bleibt unser Schema bis jetzt noch unbestimmt in bezug auf „Oben" und „Unten", d. h. hinsichtlich der Richtung, in welcher die Terme wachsen. Indessen lehrt ein Blick auf Fig. 3, daß die meisten und stärksten Kombinationen von den Termen $d^1$ und $\bar{f}^1$ ausgehen, während die Multipletts, in welchen der $d^3$-Term vorkommt, sehr schwache und erst bei hohen Temperaturen erscheinende Linien enthalten. Wir müssen somit annehmen, daß die Termgrößen, d. h. die Energien in der in der Fig. 3 eingezeichneten Richtung wachsen. Dies hat wiederum zur Folge, wie eine Betrachtung des Ansteigens bzw. Abnehmens der Frequenzen mit den inneren Quantenzahlen der kombinierenden Terme zeigt, daß in allen Termen das Niveau mit dem größten $j$-Wert am tiefsten und dasjenige mit dem kleinsten $j$ am höchsten liegt, z. B.:

$$p_3 > p_2 > p_1 \text{ [2])}.$$

Die Terme liegen somit gerade umgekehrt, wie die meisten Terme der bekannten Spektren der zwei ersten Vertikalreihen des periodischen Systems; wir haben somit das merkwürdige Ergebnis, daß im Eisenspektrum sämtliche Terme verkehrt sind. Vielleicht können wir uns diese Tatsache durch eine Aufzählung plausibler machen, in welchen der neuerdings untersuchten Spektren verkehrte Terme aufgetreten sind. Kein derartiger Term tritt nach Arbeiten des Verfassers im Vanadium auf; im nächsten Element, 24 Cr, sind zwei Terme verkehrt, in Catalánscher Bezeichnung $2\,p^a$ und $p^f$; 25 Mn besitzt, wie von Sommerfeld[3]) erkannt wurde, ungefähr zur Hälfte regelrechte,

[1]) Der Übersichtlichkeit halber ist in Fig. 3 nur das Niveau jedes Termes eingezeichnet, das die größte innere Quantenzahl besitzt. Man hat sich also statt des einen Niveaus immer drei oder fünf nahe beieinander liegende zu denken.

[2]) Wir erinnern hier daran, daß wir die verschiedenen Niveaus wie die Quantenzahlen indizieren; nach der früher üblichen Unterscheidung hieße obige Ungleichung:

$$p_1 > p_2 > p_3.$$

[3]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923.

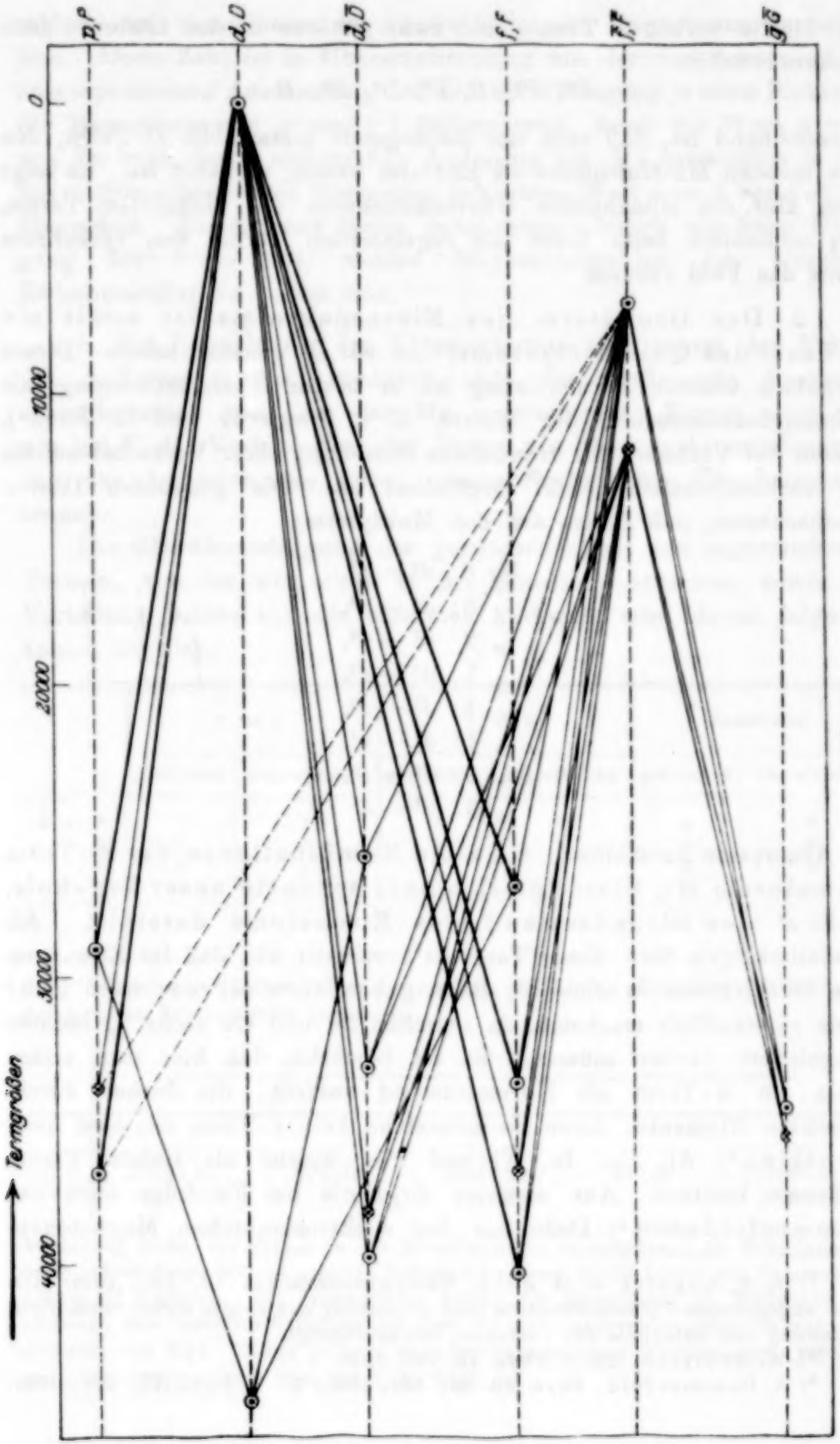



Fig. 3.

zur Hälfte verkehrte Terme, und zwar gehören zu den letzteren nach Sommerfeld:

$$P^x,\ P^v,\ D,\ D',\ D^x,\ D^v,\ B.$$

Bezeichnend ist, daß auch der tiefliegende metastabile $D$-Term, den die meisten Mn-Multipletts als Endterm haben, verkehrt ist. Es zeigt sich also ein allmähliches Überhandnehmen der verkehrten Terme, bis schließlich beim Eisen die regelrechten Terme den verkehrten ganz das Feld räumen.

2. Der Grundterm des Eisenspektrums ist somit ein $d$-Term des Quintettsystems, den wir $d^1$ genannt haben. Dieses Ergebnis unserer Termordnung ist in bester Übereinstimmung mit Absorptionsversuchen der Herren E. v. Angerer und G. Joos[1]), denen der Verfasser für freundliche Mitteilung ihrer Versuchsresultate zu verbindlichstem Dank verpflichtet ist. Die genannten Herren beobachteten, daß Linien aus den Multipletts:

$$\begin{aligned}
\text{Nr. } 8&: d^1 - f^3,\\
\text{„ } 5&: d^1 - \bar{d}^3,\\
\text{„ } 2&: d^1 - p^2,\\
\text{„ } 7&: d^1 - f^2,\\
\text{„ } 4&: d^1 - \bar{d}^2,\\
\text{„ } 1&: d^1 - p^1,\\
\text{„ } 6&: d^1 - f^1,\\
\text{„ } 3&: d^1 - \bar{d}^1
\end{aligned}$$

in Absorption erscheinen. Da allen Kombinationen der $d^1$-Term gemeinsam ist, bestätigt sich aufs schönste unser Ergebnis, daß $d^1$ den Grundzustand des Eisenatoms darstellt. Als modellmäßigen Sinn dieser Tatsache vermuten wir, daß im Eisenatom das 26. Elektron in einer $3_3$-Bahn gebunden wird, was nach Bohr ganz verständlich erscheint, da zwischen Sc und Cu sechs $3_3$-Bahnen eingelagert werden müssen. Es sei bemerkt, daß hier zum ersten Male ein $d$-Term als Normalzustand auftritt; die bisher durchforschten Elemente, deren Grundzustand kein $s$-Term ist, sind nach Grotrian[2]) Al, Ga, In, Tl und Pb, welche als tiefste Terme $p$-Terme besitzen. Aus unserem Ergebnis bei Fe folgt nach der Sommerfeldschen[3]) Definition der spektroskopischen Magnetonen-

[1]) E. v. Angerer u. G. Joos, Naturwissenschaften **12**, 140, 1924. Die oben angegebenen Versuchsresultate sind gegenüber denjenigen dieser vorläufigen Mitteilung mit Erlaubnis der Verfasser vervollständigt.

[2]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1923.

[3]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **24**, 360, 1923; ZS. f. Phys. **19**, 221, 1923.

zahlen, daß dem Eisenatom sechs Bohrsche Magnetonen zu geben sind. Diese Zahl ist in Übereinstimmung mit der von Sommerfeld ausgesprochenen Anschauung, daß sich bei Abtragung je eines Elektrons die Magnetonenzahl $\mu$ um $\pm 1$ ändern muß, denn der Wert $\mu = 6$ von Fe kann durch mehrmalige Änderung um $\pm 1$ tatsächlich in den aus magnetochemischen Messungen bekannten Wert $\mu = 5$ von $Fe^{+++}$ übergehen. Unbestimmt bleibt dabei noch (ähnlich wie beim Übergang $Mn^{++} \rightarrow Mn$), welche Magnetonenzahlen den einzelnen Zwischenstufen zu geben sind.

3. Bei Betrachtung des Niveauschemas fällt zuerst das Fehlen von $s$-Termen[1]) auf, wodurch sich das vorliegende Spektrum charakteristisch von dem des Mn unterscheidet. Ferner zeigt sich wie bei V das Vorherrschen der Terme mit höheren Azimutalquanten und das Auftreten von ganz wasserstoffunähnlichen Überbergmanntermen.

Die Gleichberechtigung der gestrichenen mit den ungestrichenen Termen, von der wir schon in der Einleitung sprachen, sowie die Verteilung beider auf die einzelnen $k$-Werte, wird durch folgende Zahlen deutlich:

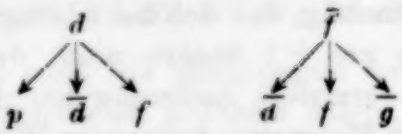
| | $r = 3$ | | $r = 5$ | | Zusammen | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gestrichen | ungestrichen | gestrichen | ungestrichen | gestrichen | ungestrichen |
| $k = 2$ | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 3 |
| 3 | 1 | 0 | 3 | 2 | 4 | 2 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 | 4 |
| 5 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 |
| | 3 | 2 | 5 | 7 | 8 | 9 |

[1]) Unter schwächeren Linien konnten wir drei Linien einer Kombination ($s_2 p_i$) durch ihren Zeemaneffekt feststellen:

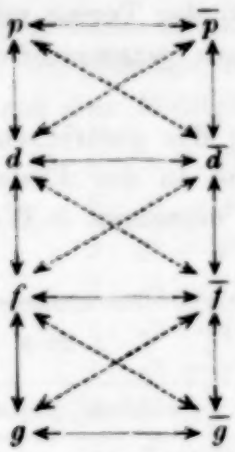
| $j$ | $p$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 3 | | 2 | | 1 |
| $s\left\{\begin{matrix}\\2\\\end{matrix}\right.$ | (12)<br>23344,80<br>4282,408 | *176,81* | (10)<br>23167,99<br>4315,090 | *200,39* | (9)<br>22967,60<br>4352,740 |

Es gelang nicht, die Terme in das Niveauschema einzuordnen; als Grundzustand kann jedoch dieser $s$-Term nicht in Betracht kommen, da die Linien zur Temperaturklasse III gehören. Die Intensitäten haben die theoretisch zu fordernde Abstufung; das Intervallverhältnis ist aber ein ganz anormales (ähnlich wie beim $d$-Term von Hg). Dieser $p$-Term kehrt wieder in einer Kombination ($p\,\bar{p}$), die zwischen 4030,194 und 3943,346 Å.-E. liegt.

Über die Kombinationen beider Termarten liest man aus dem Niveauschema folgendes ab:




Es treten also niemals Multipletts vom Typus $(p\,\bar{d})$, $(d\,\bar{f})$ oder $(d\,\bar{f})$ auf. Wir formulieren dies folgendermaßen: Kombinieren gestrichene und ungestrichene Terme miteinander, so muß $\Delta k = 0$ sein und $\Delta k = \pm 1$ ist verboten; andererseits muß bei Kombinationen im gleichen System $\Delta k = \pm 1$ sein und $\Delta k = 0$ ist verboten. Diese Erweiterung des Auswahlprinzips für $k$ kann man durch folgendes Schema veranschaulichen:

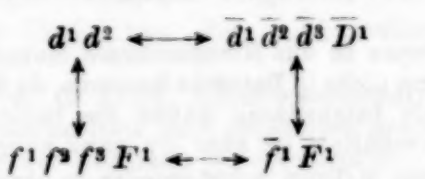



Die erlaubten Kombinationen sind durch senkrechte und wagerechte Pfeile dargestellt, die punktierten Schrägpfeile sind verboten. Alle unsere Multipletts, für welche $\Delta k = \pm 1$ oder $= 0$ ist, fügen sich diesem Schema. Ferner bestätigt sich unsere Regel vollauf bei V und insbesondere im Cr-Spektrum, wo man sie ohne weiteres aus dem Termschema abliest.

Zyklische Kombinationsrelationen von der Art:

$$(d\,f) + (f\,\bar{f}) + (\bar{f}\,\bar{d}) + (\bar{d}\,d) = 0,$$

wie wir eine im Vanadium [1]) angegeben haben, lassen sich im Fe in großer Anzahl bilden und werden alle aus folgendem Schema erhalten:




[1]) l. c.

Die beiden tiefliegenden Bergmannterme $\bar{f}^1$ und $\bar{F}^1$ sind also im Sinne unserer Regel metastabil [1]), da ein Übergang $\bar{f}^1 \longrightarrow d^1$ verboten ist. Wird das Serienelektron z. B. durch Absorption angeregt und auf eine bestimmte Bahn (z. B. $\bar{d}^1$) gehoben, so kann es entweder zum Grundterm oder auch zu einem der beiden metastabilen Zustände $\bar{F}^1$ und $\bar{f}^1$ zurückkehren und dabei entweder Licht von der Frequenz $d^1 - \bar{d}^1$ oder $\bar{f}^1 - \bar{d}^1$ emittieren. Das Eisen besitzt somit ebenso wie Cr oder Mn keine Resonanzlinie. Diejenige Linie, welche zuerst angeregt wird, ist

$$d_4^1 - \bar{d}_4^1 = 25900{,}00\ \mathrm{cm}^{-1};$$

die zugehörige Anregungsspannung beträgt

$$V = 3{,}20\ \text{Volt}.$$

4. Wie schon öfters bemerkt worden ist, versagt die Rydbergsche Termformel für die komplizierten Metallspektren total, und infolgedessen scheint eine Termgrößenbestimmung vorläufig unmöglich. Wie man aus dem Niveauschema ersieht, liegen unsere drei Bergmannterme $f^1$, $f^2$, $f^3$ im Widerspruch mit jeder Serienformel in fast gleichen Abständen. Trotzdem kann man einige unserer Terme mit Laufzahlen belegen nach folgendem Schema:

| | | |
|---|---|---|
| $d^1 = 1\,d$ | $\bar{d}^1 = 2\,\bar{d}$ | $f^1 = 2\,f$ |
| $p^1 = 2\,p$ | $\bar{d}^2 = 3\,\bar{d}$ | $f^2 = 3\,f$ |
| $p^2 = 3\,p$ | $\bar{d}^3 = 4\,\bar{d}$ | $f^3 = 4\,f$ |

Vielleicht wird durch die erwähnten Absorptionsversuche von v. Angerer und Joos der Weg gewiesen, wie die von uns bis jetzt gefundenen Serien durch höhere Glieder mit der Laufzahl 5, 6... vervollständigt werden [2]).

Jedenfalls können wir vorläufig die Größe des Grundterms $1\,d$ nur schätzungsweise angeben, und zwar erhalten wir bei Zugrundelegung obiger Laufzahlen aus den Seriengliedern $1\,d - m\,f$ und $1\,d - m\,p$

[1]) Die Wellenlängen der Kombinationen $(d^1\,\bar{f}^1)$ und $(d^1\,\bar{F}^1)$ wurden berechnet, doch sind von Randall und Barker (Astrophys. Journ. **49**, 42, 1919) bzw. Burns keine Linien gemessen worden, die an den berechneten Stellen liegen. Wäre unser Auswahlprinzip falsch, so müßte $(d^1\,f^1)$ als ultrarotes „Resonanzmultiplett" mit großer Intensität auftreten. [Ebensowenig tritt, wie wir uns überzeugt haben, die (ultraviolette) Kombination $(\bar{f}^1\,d^2)$ auf.]

[2]) An der mangelnden Kenntnis höherer Serienglieder scheitert auch die Entscheidung der wichtigen Frage, ob die gestrichenen Terme sich einer anderen Grenze nähern wie die ungestrichenen. Bei den je drei bisher gefundenen Gliedern, der Serien $1\,d - m\,f$ und $1\,d - m\,\bar{d}$, läßt sich dies nicht feststellen.

Werte, die um 48000 $cm^{-1}$ schwanken, was einer Ionisierungsspannung von

$$5{,}9 \pm 0{,}1 \text{ Volt}$$

entspricht.

§ 4. a) **Termtabelle.** Wir geben unten eine Tabelle aller im Eisenspektrum festgestellter Terme, bezogen auf den Grundterm $d^1 = 0$. Die Terme erscheinen auf diese Weise gewissermaßen in verkehrter Größenfolge: den größeren Zahlen in der Tabelle entsprechen die kleineren Termwerte. Die absoluten Termwerte sind durch Subtraktion der Tabellenwerte von $d^1 \backsimeq 48000$ zu erhalten. Die Tabelle gibt außerdem die zwischen den Niveaus auftretenden $\Delta\nu$, die für jeden Term charakteristisch sind, sowie die Kombinationen, in welchen der betreffende Term vorkommt.

b) **Übersicht über die Gesamtheit der bisher gedeuteten Eisenlinien.** Die Zahl der auf S. 170 bis 173 aufgeführten Linien [1]) ist 321; sie macht etwa 15 Proz. der bei Exner und Haschеck [2]) angegebenen Linien aus. Alle starken Eisenlinien sind von uns erklärt. Wieviel von den nicht gedeuteten schwachen Linien dem Eisen-Funkenspektrum angehören, läßt sich schwer entscheiden.

a) Termtabelle des Eisenspektrums.

| Bezeichnung | Termgröße | Aufspaltungen | Kombinierende Terme | Bezeichnung | Termgröße | Aufspaltungen | Kombinierende Terme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_4^1$ | 0 | | $p^1$, $p^2$, $\overline{d}^1$, $\overline{d}^2$, | $\overline{d}_4^1$ | 25900,0 | | $d^1$, $\overline{f}^1$, $d^2$ |
| | | *415,9* | | | | *240,2* | |
| $d_3^1$ | 415,9 | | $d^3$, $f^1$, $f^2$, $f^3$, | $\overline{d}_3^1$ | 26140,2 | | |
| | | *288,1* | | | | *199,5* | |
| $d_2^1$ | 704,0 | | $P^1$, $\overline{D}^1$. | $\overline{d}_2^1$ | 26339,7 | | |
| | | *184,1* | | | | *139,7* | |
| $d_1^1$ | 888,1 | | | $\overline{d}_1^1$ | 26479,4 | | |
| | | *89,9* | | | | *71,1* | |
| $d_0^1$ | 978,0 | | | $\overline{d}_0^1$ | 26550,5 | | |
| $\overline{f}_5^1$ | 6928,3 | | $\overline{d}^1$, $\overline{d}^2$, $\overline{d}^3$, $f^1$, | $f_5^1$ | 26874,5 | | $d^1$, $d^2$, $\overline{f}^1$ |
| | | *448,5* | | | | *292,3* | |
| $\overline{f}_4^1$ | 7376,8 | | $f^2$, $f^3$, $\overline{g}^1$, $p^2$, | $f_4^1$ | 27166,8 | | |
| | | *351,3* | | | | *227,9* | |
| $\overline{f}_3^1$ | 7728,1 | | $F^1$, $\overline{G}^1$, $P^1$. | $f_3^1$ | 27394,7 | | |
| | | *257,7* | | | | *164,9* | |
| $\overline{f}_2^1$ | 7985,8 | | | $f_2^1$ | 27559,6 | | |
| | | *168,9* | | | | *106,8* | |
| $\overline{f}_1^1$ | 8154,7 | | | $f_1^1$ | 27666,4 | | |
| $F_4^1$ | 11976,1 | | $\overline{D}^1$, $F^1$, $\overline{G}^1$, | $p_3^1$ | 29056,3 | | $d^1$, $d^2$ |
| | | *584,7* | | | | *413,0* | |
| $\overline{F}_3^1$ | 12560,8 | | $\overline{d}^3$, $f^3$, $\overline{g}^1$. | $p_2^1$ | 29469,3 | | |
| | | *407,6* | | | | *263,7* | |
| $\overline{F}_2^1$ | 12968,4 | | | $p_1^1$ | 29733,0 | | |

[1]) Die Wellenlängen sind die von Burns, ZS. f. wissenschaftl. Photogr. **12**, 207, 1913; **13**, 235, 1914; Lick Obs. Bull. Nr. 247, **8**, 1913.

[2]) F. Exner u. E. Haschеck, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, 2. Bd., S. 85. Leipzig und Wien 1911.

| Bezeichnung | Termgröße | Aufspaltungen | | | Kombinierende Terme |
|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{d}_4^2$ | 33095,9 | | | | $d^1, \overline{f}^1$ |
| | | *411,2* | | | |
| $\overline{d}_3^2$ | 33507,1 | | | | |
| | | *294,4* | | | $d^1, \overline{f}^1, \overline{F}^1$ |
| $\underline{f}_5^2$ | 33695,4 | | | | |
| $d_2^2$ | 33801,5 | | | | |
| | | *215,5* | *344,1* | | $d^1, \overline{f}^1$ |
| $P_2^1$ | 33946,9 | | | | |
| $\overline{d}_1^2$ | 34017,0 | | | | |
| | | *104,5* | | *416,0* | |
| $\underline{f}_4^2$ | 34039,5 | | | | |
| $\overline{d}_0^2$ | 34121,5 | | *289,2* | | |
| $f_3^2$ | 34328,7 | | | | |
| | | | *218,4* | | |
| $P_1^1$ | 34362,9 | | | | |
| $f_2^2$ | 34547,1 | | | *192,7* | |
| | | | *144,9* | | |
| $P_0^1$ | 34555,6 | | | | |
| $\underline{f}_1^2$ | 34692,0 | | | | |
| $\underline{g}_5^1$ | 34782,5 | | | | $\overline{f}^1, \overline{F}^1$ |
| | | *474,9* | | | |
| $\underline{g}_6^1$ | 34844,0? | | | | |
| $\underline{g}_4^1$ | 35257,4 | | | | |
| | | *354,3* | | | $\overline{f}^1, \overline{F}^1$ |
| $\overline{G}_5^1$ | 35379,2 | | | | |
| $\underline{g}_3^1$ | 35611,7 | | *388,4* | | |
| | | *244,8* | | | |
| $\overline{G}_4^1$ | 35767,6 | | | | |
| $\underline{g}_2^1$ | 35856,5 | | *311,8* | | |
| $G_3^1$ | 36079,4 | | | | |
| $F_4^1$ | 36686,0 | | | | $\overline{f}^1, \overline{F}^1$ |
| $p_3^2$ | 36766,8 | | | | $d^1, \overline{f}^1$ |
| | | *476,5* | *390,6* | | |
| $p_2^2$ | 37157,4 | | | | |
| $F_3^1$ | 37162,5 | | *252,0* | | |
| | | *358,4* | | | |
| $p_1^2$ | 37409,4 | | | | |
| $F_2^1$ | 37520,9 | | | | |
| $\overline{D}_3^1$ | 38175,2 | | | | $d^1, \overline{F}^1$ |
| | | *502,7* | | | |
| $\overline{D}_2^1$ | 38677,9 | | | | |
| | | *317,7* | | | |
| $\overline{D}_1^1$ | 38995,6 | | | | |
| $d_4^3$ | 39625,6 | | | | $d^1, \overline{f}^1, \overline{F}^1$ |
| | | *344,0* | | | |
| $\overline{d}_3^3$ | 39969,6 | | | | |
| | | *261,5* | | | |
| $d_2^3$ | 40231,1 | | | | |
| $f_5^3$ | 40257,2 | *173,2* | | | $d^1, \overline{f}^1$ |
| $\overline{d}_1^3$ | 40404,3 | | | | |
| | | *86,7* | *337,1* | | |
| $\overline{d}_0^3$ | 40491,0 | | | | |
| $f_4^3$ | 40594,3 | | *247,7* | | |
| $f_3^3$ | 40842,0 | | *176,0* | | |
| $f_2^3$ | 41018,0 | | *112,3* | | |
| $f_1^3$ | 41130,3 | | | | |
| $d_4^2$ | 44677,0 | | | | $p^1, \overline{d}^1, f^1$ |
| | | *384,3* | | | |
| $d_3^2$ | 45061,3 | | | | |
| | | *272,6* | | | |
| $d_2^2$ | 45333,9 | | | | |
| | | *175,3* | | | |
| $d_1^2$ | 45509,2 | | | | |
| | | *86,0* | | | |
| $d_0^2$ | 45595,2 | | | | |

b) Tabelle der eingeordneten Linien des Eigenspektrums.

| Nr. | $\lambda_{Luft}$ | $\nu_{Vac}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung | Nr. | $\lambda_{Luft}$ | $\nu_{Vac}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 2447,717 | 40842,01 | 4 | II ? | $d_4^1 - f_3^3$ | 2 | 2750,145 | 36351,00 | 25 R | II | $d_3^1 - p_3^2$ |
| 8 | 62,191 | 601,94 | 4 | III | $d_3^1 - f_2^3$ | — | 56,270 | 270,23 | 3 | — | $d_3^1 - F_4^1$ |
| 8 | 62,652 | 594,35 | 10 r | II | $d_4^1 - f_4^3$ | 2 | 56,332 | 269,38 | 20 | I | $d_1^1 - p_2^2$ |
| 8 | 72,875 | 426,58 | 12 R | II | $d_2^1 - f_1^3$ | 2 | 72,112 | 062,94 | 1 | III | $d_2^1 - p_3^2$ |
| 8 | 72,910 | 425,96 | | | $d_3^1 - f_3^3$ | 7 | 2912,161 | 34328,72 | 20 r | I | $d_4^1 - f_3^2$ |
| 8 | 79,782 | 313,95 | 20 R | II | $d_2^1 - f_2^3$ | 7 | 29,006 | 181,31 | 25 r | I | $d_3^1 - f_2^2$ |
| 8 | 83,277 | 257,21 | 60 R | II | $d_4^1 - f_5^3$ | 7 | 36,903 | 039,53 | 60 R | I | $d_4^1 - f_4^2$ |
| 8 | 84,188 | 242,45 | 15 R | II | $d_1^1 - f_1^3$ | 7 | 41,343 | 33988,12 | 15 r | I | $d_2^1 - f_1^2$ |
| 8 | 88,148 | 178,41 | 40 R | II | $d_3^1 - f_4^3$ | 7 | 47,876 | 912,84 | 60 R | I | $d_3^1 - f_3^2$ |
| 8 | 89,759 | 152,42 | 15 r | II | $d_0^1 - f_1^3$ | 7 | 53,943 | 843,18 | 50 R | II | $d_2^1 - f_2^2$ |
| 8 | 90,659 | 137,91 | 30 R | II | $d_2^1 - f_3^3$ | 7 | 57,370 | 803,97 | 30 R | II | $d_1^1 - f_1^2$ |
| 8 | 91,162 | 129,79 | 20 R | II | $d_1^1 - f_2^3$ | 7 | 65,258 | 714,06 | 20 | II | $d_0^1 - f_1^2$ |
| 5 | 2501,135 | 39969,72 | 20 R | II | $d_4^1 - \bar{d}_3^3$ | 7 | 66,902 | 695,37 | 125 R | II | $d_4^1 - f_5^2$ |
| 5 | 10,837 | 815,25 | 15 R | II | $d_3^1 - \bar{d}_2^3$ | 23 | 69,364 | 667,44 | 5 | II | $d_1^1 - P_0^1$ |
| 5 | 18,107 | 700,36 | 12 r | II | $d_2^1 - \bar{d}_1^3$ | 14 | 69,482 | 666,10 | 10 | I | $\bar{f}_5^1 - f_4^3$ |
| 5 | 22,855 | 625,63 | 40 R | II | $d_4^1 - \bar{d}_4^3$ | 7 | 70,107 | 659,02 | 40 R | I | $d_1^1 - f_2^2$ |
| 5 | 24,291 | 603,02 | 8 r | II | $d_1^1 - \bar{d}_0^3$ | 23 | | | | | $d_2^1 - P_1^1$ |
| 5 | 27,44 | 553,82 | 15 r | II | $d_3^1 - \bar{d}_3^3$ | 7 | 73,137 | 624,72 | 60 R | I | $d_2^1 - f_3^2$ |
| 5 | 29,137 | 527,20 | 3 | — | $d_2^1 - \bar{d}_2^3$ | 7 | 73,236 | 623,60 | 60 R | I | $d_3^1 - f_4^2$ |
| 5 | 29,832 | 516,46 | 3 | III | $d_1^1 - \bar{d}_1^3$ | 23 | 81,448 | 531,00 | 20 r | I | $d_3^1 - P_2^1$ |
| 5 | 35,613 | 426,34 | 8 r | III | $d_0^1 - \bar{d}_1^3$ | 4 | 83,571 | 507,13 | 125 R | I | $d_4^1 - \bar{d}_3^2$ |
| 5 | 40,976 | 343,20 | 10 R | III | $d_1^1 - \bar{d}_2^3$ | 23 | 86,460 | 474,72 | 3 | III | $d_2^1 - P_1^1$ |
| 5 | 45,979 | 265,71 | 10 r | III | $d_2^1 - \bar{d}_3^3$ | 14 | 87,293 | 465,38 | 10 | III | $\bar{f}_4^1 - f_3^3$ |
| 5 | 49,616 | 209,92 | 10 r | III | $d_3^1 - \bar{d}_4^3$ | 4 | 94,434 | 385,54 | 6 R | I | $d_3^1 - d_2^2$ |
| 24 | 2610,759 | 38291,61 | 1 | III | $d_2^1 - D_1^1$ | 23 | 94,50 | 384,84 | 2 100 R | | $d_0^1 - P_1^1$ |
| 24 | 12,787 | 261,89 | 2 | III | $d_3^1 - D_2^1$ | 14 | 99,516 | 329,02 | 30 R | II | $\bar{f}_5^1 - f_5^3$ |
| 24 | 18,719 | 175,22 | 2 | III | $d_4^1 - D_3^1$ | 4 | 3000,951 | 313,08 | 100 R | I | $d_2^1 - d_1^2$ |
| 24 | 23,378 | 107,43 | 2 | III | $d_1^1 - D_1^1$ | 14 | 03,034 | 289,98 | 10 | III | $f_3^1 - f_2^3$ |
| 24 | 29,600 | 017,28 | 2 | III | $d_0^1 - D_1^1$ | 23 | 07,284 | 242,94 | 12 r | I | $d_2^1 - P_2^1$ |
| 24 | 32,604 | 37973,89 | 4 | III A | $d_2^1 - D_2^1$ | 4 | 08,142 | 233,45 | 60 R | I | $d_1^1 - \bar{d}_0^2$ |
| 24 | 45,431 | 789,78 | 2 | III A | $d_1^1 - D_2^1$ | 14 | 09,575 | 217,62 | 25 r | II | $\bar{f}_4^1 - f_4^3$ |
| 24 | 47,568 | 759,26 | 4 | III | $d_3^1 - D_3^1$ | 14 | 16,200 | 144,67 | 12 | III | $\bar{f}_3^1 - f_3^3$ |
| 24 | 67,918 | 471,29 | 2 | III A | $d_2^1 - D_3^1$ | 4 | 17,630 | 128,96 | 15 r | I A | $d_1^1 - \bar{d}_1^2$ |
| — | 90,074 | 162,66 | 2 | III | $d_4^1 - F_3^1$ | 14 | 18,988 | 114,06 | 15 r | III | $\bar{f}_5^1 - f_5^3$ |
| — | 2715,326 | 36817,11 | 1 | III | $d_2^1 - F_2^1$ | 4 | 20,495 | 097,58 | 100 R | II | $d_3^1 - \bar{d}_2^2$ |
| 2 | 19,037 | 786,84 | 60 R | II | $d_4^1 - p_3^2$ | 4 | 20,643 | 095,93 | 200 R | I | $d_4^1 - \bar{d}_4^2$ |
| 2 | 20,910 | 741,55 | 40 r | II | $d_3^1 - p_2^2$ | 4 | 21,076 | 091,17 | 150 R | I | $d_3^1 - \bar{d}_3^2$ |
| 2 | 23,582 | 705,50 | 15 | II | $d_2^1 - p_1^2$ | 23 | 24,035 | 058,78 | 15 r | I A | $d_1^1 - P_2^1$ |
| — | 28,972 | 633,05 | 2 | — | $d_1^1 - F_2^1$ | 4 | 25,846 | 039,01 | 50 R | I | $d_0^1 - \bar{d}_1^2$ |
| 2 | 37,312 | 521,89 | 20 r | II | $d_1^1 - p_1^2$ | 14 | 26,468 | 032,22 | 15 | III | $\bar{f}_2^1 - f_2^3$ |
| — | 42,021 | 458,74 | 2 | III | $d_2^1 - F_3^1$ | 14 | 31,641 | 32975,86 | 15 | III | $\bar{f}_1^1 - f_1^3$ |
| 2 | 42,408 | 453,53 | 30 r | II | $d_2^1 - p_2^2$ | 4 | 37,392 | 913,43 | 80 R | I | $d_1^1 - \bar{d}_2^2$ |
| 2 | 44,072 | 431,44 | 10 | II | $d_0^1 - p_1^2$ | 14 | 40,430 | 880,54 | 15 | III | $\bar{f}_4^1 - f_5^3$ |

| Nr. | $\lambda_{Luft}$ | $\nu_{Vac}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung | Nr. | $\lambda_{Luft}$ | $\nu_{Vac}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | 3041,745 | 32866,33 | 15 | III | $\overline{f_3}^1 - f_4^3$ | 16 | 3473,497 | 28781,22 | 1 | — | $\overline{f_2}^1 - p_3^2$ |
| 14 | 42,025 | 863,30 | 15 | III | $\overline{f_1}^1 - f_2^3$ | 1 | 75,454 | 765,1 | 70 r | I | $d_2^1 - p_2^1$ |
| 14 | 42,672 | 856,31 | 15 | III | $\overline{f_2}^1 - f_3^3$ | 1 | 76,705 | 754,6 | 40 | I | $d_2^1 - p_1^1$ |
| 4 | 47,608 | 803,10 | 100 R | I | $d_2^1 - d_3^2$ | 26 | 83,012 | 702,58 | 3 | III A | $f_4^1 - G_3^1$ |
| 11 | 57,451 | 697,50 | 40 R | II | $f_5^1 - d_4^3$ | 1 | 90,577 | 640,3 | 100 r | I | $d_3^1 - p_3^1$ |
| 4 | 59,090 | 679,98 | 100 R | I | $d_3^1 - d_4^2$ | — | 93,28 | 618,2 | 1 | — | $F_4^1 - f_4^3$ |
| 11 | 67,250 | 593,04 | 30 r | II | $f_4^1 - d_3^3$ | 1 | 97,842 | 580,9 | 40 | I | $d_1^1 - p_2^1$ |
| 11 | 75,725 | 503,25 | 25 r | II | $f_3^1 - d_2^3$ | — | 3513,06 | 457,1 | 1 | — | $F_3^1 - f_2^3$ |
| 11 | 83,745 | 418,71 | 20 | II | $f_2^1 - d_1^3$ | 26 | 13,822 | 450,93 | 30 | II | $f_5^1 - G_5^1$ |
| 11 | 91,581 | 336,56 | 20 | II | $f_1^1 - d_0^3$ | 26 | 21,264 | 390,79 | 15 | II | $f_4^1 - G_4^1$ |
| 11 | 99,898 | 249,79 | 15 | II | $f_1^1 - d_1^3$ | 1 | 26,069 | 352,1 | 20 | I | $d_2^1 - p_3^1$ |
| 11 | 99,968 | 249,05 | 20 | II | $f_4^1 - d_4^3$ | 26 | 26,167 | 351,32 | 15 | II | $f_3^1 - G_3^1$ |
| 11 | 3100,305 | 245,56 | 20 | II | $f_2^1 - d_2^3$ | 15 | 28,93 | 329,1 | ber. | — | $f_5^1 - g_4^1$ |
| 11 | 00,668 | 241,78 | 20 | II | $f_3^1 - d_3^3$ | 15 | 40,714 | 234,85 | 8 | III A | $f_4^1 - g_3^1$ |
| 11 | 16,623 | 076,65 | 12 | III | $f_1^1 - d_2^3$ | — | 49,873 | 162,0 | 4 | III | $F_2^1 - f_1^3$ |
| 11 | 25,663 | 31988,99 | 15 | III | $f_2^1 - d_3^3$ | 15 | 54,121 | 128,34 | 12 | III A | $f_3^1 - g_2^1$ |
| 11 | 34,109 | 897,78 | 10 | III | $f_3^1 - d_4^3$ | 26 | 58,522 | 093,55 | 30 | II | $f_2^1 - G_3^1$ |
| — | 3223,853 | 009,86 | 1 | — | $f_2^1 - D_1^1$ | — | 64,12 | 049,5 | 1 | — | $F_2^1 - f_2^3$ |
| — | 45,984 | 30798,45 | 2 | — | $f_4^1 - D_3^1$ | 26 | 65,383 | 039,50 | 60 r | I | $f_3^1 - G_4^1$ |
| — | 88,430 | 447,22 | 1 | — | $f_3^1 - D_2^1$ | 26 | 70,102 | 002,43 | 100 R | I | $f_4^1 - G_5^1$ |
| — | 3311,451 | 189,58 | 1 | — | $f_2^1 - D_3^1$ | 28 | 71,228 | 27993,60 | 4 | IV A | $F_4^1 - d_3^3$ |
| 25 | 55,517 | 29793,13 | 1 | — | $f_3^1 - F_2^1$ | 15 | 81,197 | 915,62 | 200 R | I | $f_5^1 - g_6^1$ ? |
| 25 | 56,332 | 785,88 | 1 b | IV A | $f_4^1 - F_3^1$ | 15 | 85,322 | 883,56 | 30 R | II | $f_3^1 - g_3^1$ |
| 25 | 59,496 | 757,84 | 3 | III A | $f_5^1 - F_4^1$ | 15 | 85,708 | 880,57 | 20 R | II | $f_4^1 - g_4^1$ |
| 25 | 84,81 | 535,2 | ber. | — | $f_2^1 - F_2^1$ | 15 | 86,989 | 870,61 | 25 R | II | $f_2^1 - g_2^1$ |
| 25 | 96,386 | 434,64 | 1 | — | $f_3^1 - F_3^1$ | 15 | 89,105 | 854,18 | 12 r | III | $f_5^1 - g_5^1$ |
| 16 | 96,982 | 429,48 | 3 | III A | $f_3^1 - p_2^2$ | 15 | 3608,860 | 701,70 | 80 R | I | $f_1^1 - g_2^1$ |
| 16 | 97,642 | 423,76 | 2 | III A | $f_2^1 - p_1^2$ | 28 | 12,936 | 670,46 | 4 | IV A | $F_3^1 - d_2^3$ |
| 16 | 3401,523 | 390,18 | 4 | III | $f_4^1 - p_3^2$ | 28 | 15,66 | 649,6 | 1 | — | $F_4^1 - d_4^3$ |
| 25 | 04,301 | 366,20 | 2 | III A | $f_1^1 - F_2^1$ | 15 | 18,769 | 625,84 | 100 R | I | $f_2^1 - g_3^1$ |
| 25 | 10,905 | 309,36 | 1 | — | $f_4^1 - F_4^1$ | 15 | 31,464 | 529,29 | 100 R | I | $f_3^1 - g_4^1$ |
| 16 | 17,265 | 254,81 | 1 | — | $f_1^1 - p_1^2$ | 28 | 43,716 | 436,6 | 1 | IV | $F_2^1 - d_1^3$ |
| 25 | 26,393 | 176,87 | 4 | III A | $f_2^1 - F_3^1$ | 28 | 47,430 | 408,78 | 3 | IV | $F_3^1 - d_3^3$ |
| 16 | 26,994 | 171,76 | 2 | III A | $f_2^1 - p_2^2$ | 15 | 47,845 | 405,65 | 100 R | I | $f_4^1 - g_5^1$ |
| 1 | 40,614 | 056,3 | 150 R | I | $d_4^1 - p_3^1$ | 6 | 49,308 | 394,67 | 20 r | I A | $d_4^1 - f_3^1$ |
| 1 | 40,992 | 053,2 | 75 R | I | $d_3^1 - p_2^1$ | 28 | 66,92 | 263,1 | 1 | — | $F_2^1 - d_2^3$ |
| 16 | 42,676 | 038,87 | 2 | III A | $f_3^1 - p_3^2$ | 6 | 79,915 | 166,82 | 100 R | I A | $d_4^1 - f_4^1$ |
| 1 | 43,883 | 028,8 | 50 r | I | $d_2^1 - p_1^1$ | 6 | 83,056 | 143,66 | 20 r | I A | $d_3^1 - f_3^1$ |
| 16 | 46,966 | 002,73 | 1 | — | $f_1^1 - p_2^2$ | 18 | 87,458 | 111,27 | 40 R | I | $f_5^1 - f_4^2$ |
| 25 | 52,279 | 28958,11 | 4 | III | $f_3^1 - F_4^1$ | 28 | 93,77 | 064,8 | ber. | — | $F_3^1 - d_4^3$ |
| — | 63,305 | 865,9 | 2 | IV | $F_4^1 - f_3^3$ | 28 | 3702,488 | 001,20 | 1 | IV A | $F_2^1 - d_3^3$ |
| 1 | 65,864 | 844,6 | 60 r | I | $d_1^1 - p_1^1$ | 6 | 05,567 | 26978,76 | 100 R | I | $d_3^1 - f_2^1$ |
| 26 | 66,501 | 839,29 | 3 | III A | $f_5^1 - G_4^1$ | 6 | 07,828 | 962,43 | 20 r | I | $d_2^1 - f_1^1$ |

| Nr. | $\lambda_{\text{Luft}}$ | $\nu_{\text{Vac}}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung | Nr. | $\lambda_{\text{Luft}}$ | $\nu_{\text{Vac}}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 | 3709,250 | 26952,00 | 40 *R* | II | $\overline{f}_4^1 - f_3^2$ | 3 | 3895,659 | 25662,35 | 25 *r* | I | $\underline{d}_1^1 - \overline{d}_0^1$ |
| 6 | 19,938 | 874,53 | 300 *R* | I | $d_4^1 - f_5^1$ | 10 | 98,013 | 646,86 | 10 | II | $\underline{f}_1^1 - \overline{d}_2^2$ |
| 6 | 22,565 | 855,57 | 100 *R* | I A | $\underline{d}_2^1 - f_2^1$ | 3 | 99,711 | 635,67 | 30 *R* | I | $\underline{d}_2^1 - \overline{d}_2^1$ |
| 13 | 27,622 | 819,15 | 40 *R* | II | $\overline{f}_3^1 - f_2^2$ | 20 | 3902,950 | 614,41 | 20 | II | $\overline{F}_3^1 - \overline{D}_3^1$ |
| 6 | 33,319 | 778,22 | 80 *R* | I A | $\underline{d}_1^1 - f_1^1$ | 3 | 06,484 | 591,23 | 8 | I | $\underline{d}_1^1 - \overline{a}_1^1$ |
| 13 | 34,869 | 767,12 | 150 *R* | II | $\underline{f}_5^1 - f_5^2$ | 10 | 17,185 | 521,32 | 8 | II | $\overline{f}_2^1 - \underline{d}_3^2$ |
| 6 | 37,185 | 750,88 | 200 *R* | I | $\underline{d}_3^1 - f_4^1$ | 3 | 20,261 | 501,31 | 20 *r* | I | $\underline{d}_0^1 - \overline{d}_1^1$ |
| 13 | 43,356 | 706,35 | 40 *R* | II A | $\overline{f}_2^1 - f_1^2$ | 3 | 22,917 | 484,03 | 25 *R* | I | $\underline{d}_3^1 - \overline{d}_4^1$ |
| 6 | 45,563 | 690,69 | 150 *R* | I | $\underline{d}_2^1 - f_3^1$ | 3 | 27,925 | 451,45 | 30 *R* | I | $\underline{d}_1^1 - \overline{d}_2^1$ |
| 6 | 45,900 | 688,31 | 80 *R* | I A | $\underline{d}_0^1 - f_1^1$ | 3 | 30,304 | 436,14 | 25 *R* | I | $\underline{d}_2^1 - \overline{d}_3^1$ |
| 6 | 48,264 | 671,45 | 125 *R* | I | $\underline{d}_1^1 - f_2^1$ | 10 | 40,885 | 367,84 | 5 | II | $\overline{f}_3^1 - \underline{d}_4^2$ |
| 13 | 49,487 | 662,76 | 125 *R* | II | $\overline{f}_4^1 - f_4^2$ | 20 | 66,069 | 206,77 | 10 | III | $\overline{F}_2^1 - \overline{D}_3^1$ |
| 13 | 58,234 | 600,71 | 125 *R* | II | $\overline{f}_3^1 - f_3^2$ | 21 | 69,263 | 186,48 | 30 | II | $\overline{F}_4^1 - F_3^1$ |
| 13 | 63,792 | 561,42 | 80 *R* | II | $f_3^1 - f_2^2$ | 21 | 4005,250 | 24960,20 | 25 | II | $F_3^1 - F_2^1$ |
| 13 | 67,194 | 537,43 | 60 *R* | II | $\overline{f}_1^1 - f_1^2$ | — | 32,636 | 790,7 | 4 | III | $F_4^1 - p_3^2$ |
| 27 | 86,678 | 400,90 | 8 | III | $\underline{f}_1^1 - P_0^1$ | 21 | 45,822 | 709,91 | 60 *r* | II | $F_4^1 - F_4^1$ |
| 13 | 87,880 | 392,53 | 30 *R* | II | $\underline{f}_1^1 - f_2^2$ | 21 | 63,604 | 601,78 | 45 | II | $F_3^1 - F_3^1$ |
| 27 | 90,094 | 377,11 | 10 | II | $\underline{f}_2^1 - P_1^1$ | — | 64,46 | 596,6 | 1 | — | $F_3^1 - p_2^2$ |
| 13 | 95,004 | 342,98 | 40 *R* | II | $f_2^1 - f_3^2$ | 21 | 71,748 | 552,57 | 40 | II | $F_2^1 - F_2^1$ |
| 13 | 98,512 | 318,65 | 30 *R* | II | $\overline{f}_4^1 - f_5^2$ | 21 | 4132,064 | 194,19 | 25 | II | $F_2^1 - F_3^1$ |
| 13 | 99,548 | 311,47 | 40 *R* | II | $\underline{f}_3^1 - f_4^2$ | 21 | 43,874 | 125,21 | 30 | I | $F_3^1 - F_4^1$ |
| 27 | 3812,966 | 218,89 | 25 *R* | II | $\underline{f}_3^1 - P_2^1$ | 22 | 47,675 | 103,11 | 10 | III | $F_4^1 - \overline{G}_3^1$ |
| 27 | 14,525 | 208,17 | 10 | III A | $f_1^1 - P_1^1$ | 22 | 4202,032 | 23791,33 | 30 | I | $\overline{F}_4^1 - \overline{G}_4^1$ |
| 20 | 15,844 | 199,11 | 100 *r* | II | $\overline{F}_4^1 - \overline{D}_3^1$ | 30 | 29,752 | 635,39 | 1 | III | $\overline{F}_4^1 - \underline{g}_2^1$ |
| 10 | 20,430 | 167,66 | 200 *R* | II | $\underline{f}_5^1 - \overline{d}_4^2$ | 22 | 50,791 | 518,41 | 25 | II | $F_3^1 - \overline{G}_3^1$ |
| 3 | 24,444 | 140,19 | 100 *R* | I A | $d_4^1 - \overline{d}_3^1$ | 22 | 71,764 | 402,96 | 35 | II | $F_4^1 - \overline{G}_5^1$ |
| 10 | 25,886 | 130,35 | 125 *R* | II | $\overline{f}_4^1 - \overline{d}_3^2$ | — | 82,408 | 344,80 | 12 | III | $s_2 - \underline{p}_3$ |
| 20 | 27,826 | 117,10 | 75 *r* | II | $\overline{F}_3^1 - \overline{D}_2^1$ | 30 | 91,472 | 295,48 | 4 | I A | $\overline{F}_3^1 - \underline{g}_2^1$ |
| 10 | 34,227 | 073,50 | 80 *R* | II | $\overline{f}_3^1 - \overline{d}_3^2$ | 30 | 94,132 | 281,05 | 15 | II | $\overline{F}_4^1 - \underline{g}_4^1$ |
| 10 | 40,443 | 031,30 | 60 *R* | II | $\underline{f}_2^1 - \overline{d}_1^2$ | 22 | 4307,910 | 206,58 | 35 | II | $F_3^1 - \overline{G}_4^1$ |
| 20 | 41,052 | 027,17 | 80 *r* | II | $\overline{F}_2^1 - \overline{D}_1^1$ | — | 15,090 | 167,99 | 10 | III | $s_2 - \underline{p}_2$ |
| 10 | 49,970 | 25966,89 | 40 *r* | II | $\underline{f}_1^1 - \overline{d}_0^2$ | 22 | 25,770 | 110,76 | 35 | II | $F_2^1 - \overline{G}_3^1$ |
| 27 | 50,820 | 961,16 | 15 *r* | II | $f_2^1 - F_2^1$ | 30 | 37,052 | 050,64 | 10 | II | $F_3^1 - \underline{g}_3^1$ |
| 3 | 56,373 | 923,77 | 100 *R* | I A | $\underline{d}_3^1 - \overline{d}_2^1$ | — | 52,740 | 22967,60 | 9 | III | $s_2 - \underline{p}_1$ |
| 3 | 59,913 | 900,00 | 300 *R* | I | $\underline{d}_4^1 - \overline{d}_4^1$ | 30 | 67,910 | 887,83 | 2 | III A | $\overline{F}_2^1 - \underline{g}_2^1$ |
| 10 | 65,526 | 862,38 | 40 *r* | II | $\overline{f}_1^1 - \underline{d}_1^2$ | 30 | 83,548 | 806,18 | 45 *r* | II | $F_4^1 - \underline{g}_5^1$ |
| 10 | 72,506 | 815,77 | 60 *R* | II | $\underline{f}_2^1 - \underline{d}_2^2$ | 30 | 4404,752 | 696,40 | 30 | II | $F_3^1 - \underline{g}_4^1$ |
| 27 | 76,044 | 792,20 | 15 | III | $f_1^1 - P_2^1$ | 30 | 15,127 | 643,06 | 20 | II | $F_2^1 - \underline{g}_3^1$ |
| 10 | 78,024 | 779,05 | 60 *R* | II | $\overline{f}_3^1 - \underline{d}_3^2$ | 29 | 72,52 | 352,5 | ber. | — | $F_4^1 - f_3^2$ |
| 3 | 78,578 | 775,35 | 100 *R* | II | $\underline{d}_2^1 - \underline{d}_1^1$ | 29 | 4531,155 | 063,26 | 5 | I | $F_4^1 - f_4^2$ |
| 3 | 86,287 | 724,24 | 40 *R* | I | $\underline{d}_3^1 - \underline{d}_3^1$ | 29 | 47,027 | 21986,24 | 2 | — | $F_3^1 - f_2^2$ |
| 10 | 87,053 | 719,16 | 15 | I | $\underline{f}_4^1 - \underline{d}_4^2$ | 29 | 92,658 | 767,80 | 4 | I | $F_3^1 - f_3^2$ |
| 0 | 88,520 | 709,46 | 20 | II | $F_2^1 - D_2^1$ | 29 | 4602,069 | 723,57 | 2 | — | $F_2^1 - f_1^2$ |

| Nr. | $\lambda_{Luft}$ | $\nu_{Vac}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung | Nr. | $\lambda_{Luft}$ | $\nu_{Vac}$ | Intensität (King) | Temperaturklasse (King) | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29 | 4602,946 | 21719,15 | 4 | I | $\overline{F}_4^1 - f_5^2$ | 9 | 5371,496 | 18611,62 | 50 | I | $\overline{f}_3^1 - \overline{d}_2^1$ |
| 29 | 32,919 | 578,63 | 3 | III | $\overline{F}_2^1 - f_2^2$ | 18 | 93,185 | 536,78 | 10 | IV | $\overline{d}_3^1 - d_4^2$ |
| 29 | 54,502 | 478,58 | 4 | II | $\overline{F}_3^1 - f_4^2$ | 9 | 97,135 | 523,21 | 40 | I | $\overline{f}_4^1 - \overline{d}_4^1$ |
| 29 | 80,302 | 360,18 | 2 | — | $\overline{F}_2^1 - f_3^2$ | 9 | 5405,780 | 493,59 | 40 | I | $\overline{f}_2^1 - \overline{d}_1^1$ |
| — | 4733,594 | 119,7 | 4 | I | $\overline{F}_4^1 - \overline{d}_4^2$ | 9 | 29,701 | 412,11 | 40 | I | $\overline{f}_3^1 - \overline{d}_3^1$ |
| — | 72,818 | 20946,2 | 3 | — | $\overline{F}_3^1 - \overline{d}_3^2$ | 9 | 34,527 | 395,76 | 30 | I | $\overline{f}_1^1 - \overline{d}_0^1$ |
| — | 98,736 | 833,0 | 1 | — | $\overline{F}_2^1 - \overline{d}_2^2$ | 9 | 46,922 | 353,90 | 40 | I | $\overline{f}_2^1 - \overline{d}_3^1$ |
| 12 | 4939,689 | 238,55 | 4 | I | $\overline{f}_5^1 - f_4^1$ | 9 | 55,617 | 324,66 | 40 | I | $\overline{f}_1^1 - \overline{d}_1^1$ |
| 12 | 94,133 | 017,93 | 8 | I | $\overline{f}_4^1 - f_3^1$ | 9 | 97,521 | 184,98 | 15 | I | $\overline{f}_1^1 - \overline{d}_2^1$ |
| 12 | 5012,073 | 19946,28 | 12 | I | $\overline{f}_5^1 - f_5^1$ | 9 | 5501,471 | 171,92 | 12 | I | $\overline{f}_3^1 - \overline{d}_4^1$ |
| 12 | 41,079 | 831,51 | 7 | I | $\overline{f}_3^1 - f_2^1$ | 9 | 06,785 | 154,40 | 18 | I | $\overline{f}_2^1 - \overline{d}_3^1$ |
| 12 | 51,643 | 790,04 | 10 | I | $\overline{f}_4^1 - f_4^1$ | 19 | 69,631 | 17949,53 | 20 | IV | $f_2^1 - d_1^2$ |
| 12 | 79,742 | 680,55 | 4 | I | $\overline{f}_2^1 - f_1^1$ | 19 | 72,857 | 939,15 | 30 | IV | $f_3^1 - d_2^2$ |
| 12 | 83,344 | 666,61 | 7 | I | $\overline{f}_3^1 - f_3^1$ | 19 | 76,106 | 928,69 | 10 | IV | $f_1^1 - d_0^2$ |
| 12 | 5107,454 | 573,77 | 6 | I | $\overline{f}_2^1 - f_2^1$ | 19 | 86,772 | 894,46 | 40 | IV | $f_4^1 - d_3^2$ |
| 12 | 23,727 | 511,63 | 6 | I | $\overline{f}_1^1 - f_1^1$ | 19 | 5602,965 | 842,76 | 10 | IV | $f_1^1 - d_1^2$ |
| 12 | 27,364 | 497,77 | 5 | I | $\overline{f}_4^1 - f_5^1$ | 19 | 15,863 | 802,37 | 50 | IV | $f_5^1 - d_4^2$ |
| 12 | 42,934 | 438,75 | 6 | I | $\overline{f}_5^1 - f_4^1$ | 19 | 24,563 | 774,23 | 10 | IV | $f_2^1 - d_2^2$ |
| 12 | 50,845 | 408,90 | 6 | I | $\overline{f}_2^1 - f_3^1$ | 19 | 58,542 | 667,50 | 1 | — | $f_1^1 - d_2^2$ |
| 12 | 51,916 | 404,86 | 4 | I | $\overline{f}_1^1 - f_2^1$ | 19 | 58,836 | 666,58 | 10 | IV | $f_3^1 - d_3^2$ |
| 18 | 5208,610 | 193,65 | 7 | IV | $\overline{d}_3^1 - d_2^2$ | 19 | 5709,395 | 510,15 | 10 | IV | $f_4^1 - d_4^2$ |
| 18 | 15,195 | 169,41 | 6 | IV | $\overline{d}_2^1 - d_1^2$ | 19 | 12,150 | 501,71 | 1 | — | $f_2^1 - d_3^2$ |
| 18 | 17,405 | 161,28 | 5 | V | $\overline{d}_4^1 - d_3^2$ | 19 | 84,69 | 282,23 | 1 | — | $f_3^1 - d_4^2$ |
| 18 | 29,84 | 115,72 | 5 *n* | V | $\overline{d}_1^1 - d_0^2$ | 17 | 6141,73 | 16277,41 | 4 | V | $p_3^1 - d_2^2$ |
| 18 | 53,479 | 029,71 | 1 | — | $\overline{d}_1^1 - d_1^2$ | 17 | 6232,667 | 040,06 | 5 | V | $p_2^1 - d_1^2$ |
| 18 | 63,321 | 18994,15 | 8 | V | $\overline{d}_2^1 - d_2^2$ | 17 | 46,344 | 004,94 | 15 | V | $p_3^1 - d_3^2$ |
| 9 | 69,538 | 971,72 | 60 | I | $\overline{f}_5^1 - \overline{d}_4^1$ | 17 | 6301,524 | 15864,79 | 15 | IV | $p_2^1 - d_2^2$ |
| 18 | 78,178 | 958,64 | 1 | — | $\overline{d}_0^1 - d_1^2$ | 17 | 02,512 | 862,31 | 6 | V | $p_1^1 - d_0^2$ |
| 18 | 83,634 | 921,12 | 18 | IV | $\overline{d}_3^1 - d_3^2$ | 17 | 36,844 | 776,37 | 12 | V | $p_1^1 - d_1^2$ |
| 18 | 5302,315 | 854,45 | 10 | V | $\overline{d}_1^1 - d_2^2$ | 17 | 6400,021 | 620,63 | 25 | III | $p_3^1 - d_4^2$ |
| 18 | 24,196 | 776,96 | 30 | IV | $\overline{d}_4^1 - d_4^2$ | 17 | 08,044 | 601,08 | 8 | V | $p_1^1 - d_2^2$ |
| 9 | 28,044 | 763,40 | 50 | I | $\overline{f}_4^1 - \overline{d}_3^1$ | 17 | 11,674 | 592,24 | 12 | IV | $p_2^1 - d_3^2$ |
| 18 | 39,949 | 721,57 | 12 | V | $\overline{d}_2^1 - d_3^2$ | | | | | | |

## Zusammenfassung.

1. Zu den von Walters gefundenen Multipletts werden zehn weitere hinzugefügt. Die quantentheoretische Deutung ergibt, daß im Eisenspektrum Terme des Quintett- und Triplettsystems auftreten. Ebenso wie im Vanadium ließen sich weit aufgespaltene Überbergmannterme nachweisen.

2. Die Terme werden in ein Niveauschema eingeordnet, wobei sich ergibt, daß nur „verkehrte“ Terme auftreten, d. h. solche, bei welchen das tiefste Niveau die größte innere Quantenzahl erhält.

3. Als Grundterm des Eisenspektrums ergibt sich in Übereinstimmung mit Absorptionsversuchen von E. v. Angerer und G. Joos ein Quintett-d-Term.

4. Zwei Arten von Termen, die vermutlich zu verschiedenen Zuständen des Atomrumpfes gehören, und die wir wie bei den Erdalkalien „gestrichene“ und „ungestrichene“ Terme nennen, treten im Eisen völlig gleichberechtigt auf. Das Auswahlprinzip der Azimutalquantenzahl wird auf die Kombinationen der beiden Termsysteme erweitert.

5. Das Versagen der Rydbergschen Serienformel verhindert vorläufig eine genaue Bestimmung der Termgrößen; schätzungsweise ist die Ionisierungsspannung $5{,}9 \pm 0{,}1$ Volt. Der zuerst angeregten Linie ($\lambda$ 3859,913 A.-E., $\nu$ 25900,00 $cm^{-1}$) entspricht eine Anregungsspannung von 3,20 Volt.

6. In einer Tabelle sind sämtliche eingeordneten Linien — entsprechend der Größe ihrer Wellenlängen — angegeben; unter ihnen befinden sich alle starken Linien des Eisenspektrums. Insgesamt wurden 321 Linien klassifiziert, d. h. ungefähr 15 Proz. aller Eisenlinien überhaupt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Sommerfeld, bin ich für vielfachen Rat und stete Förderung zu aufrichtigstem Dank verpflichtet. Ferner danke ich im Namen von Herrn Sommerfeld Herrn H. Babcock für die Überlassung der wertvollen Tabellen der Zeemaneffekte.

Anmerkung bei der Korrektur. Nachdem die vorliegende Arbeit bereits abgesandt war, erhielt ich Kenntnis von der kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung von H. Gieseler und W. Grotrian: „Die Absorption von Chrom- und Eisendampf“, worin die Verff. bezüglich des Grundterms des Eisenspektrums zu denselben Resultaten gelangen wie ich. Auch die Deutung der von Walters gefundenen Multipletts geschieht ebenso wie in dieser Arbeit. Die mir zur Verfügung stehenden Zeemaneffekte ermöglichen die Deutung mit viel größerer Sicherheit, und dies auch in Fällen, wo die Verff. zu keiner definitiven Entscheidung gelangen konnten (vgl. die Waltersschen Gruppen 2 und 10). Meine Darstellung geht außerdem durch Angabe neuer Multipletts, strenger Unterscheidung zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen und durch Erweiterung des

Auswahlprinzips auf diese über die von Grotrian und Gieseler hinaus.

Gleichzeitig möchte ich meine Darstellung in zwei Punkten vervollständigen:

1. Inzwischen konnten in zwei Multipletts einwandfrei Kombinationen von Septettermen erkannt werden. Das eine Multiplett ist vom Typus $(\delta\pi)$ ($\lambda\lambda$ 5068,78, 5139,27, 5139,48, 5191,48, 5192,36, 5226,88, 5232,95, 5266,57, 5281,80 Å.-E.), das andere ist als $(\delta\bar{\delta})$ zu deuten [$\lambda\lambda$ 4187,05, 4187,81, 4191,45, 4198,31, 4210,36, 4214,49 (ber.), 4222,23, 4233,61, 4235,95, 4250,13, 4260,49, 4271,17, 4299,25 Å.-E.]. Die Aufspaltungen des gemeinsamen $\delta$-Terms sind: *130,4*, *198,9*, *271,3*, *347,5*. Ihren Charakter als Kombinationen des Septettsystems beweisen die Multipletts, abgesehen vom Zeemaneffekt, auch schon rein äußerlich durch ihren Aufbau: im Quintettsystem müßte die Linie $\lambda$ 4210,36 als zum Übergang $0 \longrightarrow 0$ gehörig, ausfallen, während sie im Septettsystem als Kombination $\delta_1 - \bar{\delta}_1$ erscheinen muß.

2. Ein Analogon zur Gruppe Nr. 20 $(\overline{F}^1 - \overline{D}^1)$ ist das folgende zusammengesetzte Triplett: $\lambda\lambda$ 5167,49, 5227,19, 5270,36, 5328,54, 5341,03, 5446,92 Å.-E., worin der Bergmannterm $\overline{F}^1$ mit einem neuen Term $\overline{D}^2$ ($\Delta\nu$ *251,0*, *363,8*) kombiniert. Zusammen mit Nr. 20 bildet dieses Multiplett den Anfang einer Serie im Triplettsystem $\overline{F}^1 - m\,\overline{D}$. Dabei ist zu setzen: $\overline{D}^2 = 3\,\overline{D}$, $\overline{D}^1 = 4\,\overline{D}$. Ob noch ein Term $2\,\overline{D}$ existiert, scheint zweifelhaft. Es sei noch erwähnt, daß der Term $\overline{D}^3$ mit dem Grundterm $d^1$ in einem Multiplett von neun Linien kombiniert, das zwischen $\lambda$ 3191,67 und 3265,06 Å.-E. liegt. Die Zahl der eingeordneten Linien erhöht sich durch diese neuen Multipletts auf 358.

München, Institut für theoretische Physik, Januar 1924.

# Über Strahlungsgleichgewicht.

Von **R. Emden** in München.

(Eingegangen am 25. Februar 1924.)

Es wird gezeigt, daß sich aus spektralphotometrischen Beobachtungen die Radien der Riesensterne der Größenordnung nach berechnen lassen. Es werden die Differentialgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und die daraus folgenden thermodynamischen Weggleichungen abgeleitet, und gestützt auf diese der Aufbau von Gaskugeln und Sternatmosphären untersucht. Die Verhältnisse in einer Kugel inkompressibler Flüssigkeit im Strahlungsgleichgewicht können in geschlossener Form aufgestellt werden und zur Orientierung dienen. Näher eingegangen wird auf die Untersuchungen von Eddington und Kohlschütter.

Unter dem Titel „Über das Strahlungsgleichgewicht der Sterne" hat A. S. Eddington[1]) die Ergebnisse seiner wertvollen Untersuchungen auf diesem Gebiet in einheitlicher und geläuterter Darstellung mitgeteilt, so daß sich ein Zurückgreifen auf seine Veröffentlichungen der Jahre 1916/17 erübrigt. In einem auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Leipzig gehaltenen Vortrage[2]) habe ich darauf hingewiesen, daß sein Aufbau der Sterne abgeleitet werden kann, ohne den Begriff des Strahlungsgleichgewichtes beizuziehen, und diese einfachere Behandlungsweise erscheint mir um so angebrachter, als gerade in der äußeren, der Beobachtung zugänglichen, also wichtigsten Schichten, der Eddingtonschen Sterne überhaupt kein Strahlungsgleichgewicht herrscht. Um möglichen Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich diese Verhältnisse hier eingehender erörtern, als damals möglich war, und ich benutze diese Gelegenheit, um eingehender über Strahlungsgleichgewicht zu referieren. Dabei soll nur ein Genauigkeitsgrad angestrebt werden, der für die Bedürfnisse des Astrophysikers ausreicht; in bezug auf die ungemein schwierige, exakte Lösung des Problems sei auf die Arbeiten von von G. Jaffé[3]) hingewiesen.

1. Auf Grund einer Solarkonstanten von 1,932 cal/cm² min berechnet sich die von der Sonne ausgestrahlte Energiemenge pro Gramm Sonnenmaterie und Sekunde zu $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ cal $=$ 1,96 Erg. Um die entsprechende Menge für die Riesensterne zu ermitteln, beachten wir (vgl. für das folgende z. B. meinen oben erwähnten Vortrag), daß

[1]) ZS. f. Phys. **7**, 351, 1921.

[2]) Phys. ZS. **23**, 490, 1922.

[3]) G. Jaffé, Grundriß einer Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes. Ann. d. Phys. (4) **68**, 583, 1922.

diese in dem bekannten Russelschen Diagramm in einem horizontalen Streifen liegen. In der Spektralklasse *G* gruppieren sie sich um die Größenklasse 0,2, und wird die derselben Spektralklasse angehörige Sonne von der Größenklasse 4,9 angesetzt, so folgt, daß ihre Strahlung das 57fache der Sonnenstrahlung beträgt. Dasselbe Strahlungsverhältnis wird für alle Riesensterne, da sie in einem horizontalen Streifen liegen, mit weitaus hinreichender Genauigkeit angenommen. Erfahrungsgemäß schwanken die Massen der Sterne mit wenigen Ausnahmen zwischen 1 und 10 Sonnenmassen. Den folgenden Ausführungen liegt nun durchweg, mit Anschluß an Eddington, die Annahme zugrunde, daß die Strahlung der Sterne einer Spektralklasse ihrer Masse proportional ist. Die Mittellinie des Streifens entspricht dann (dem geometrischen Mittel von 10) 3,2 Sonnenmassen. Daraus folgt:

1 g Materie der Riesensterne gibt rund den 18fachen Betrag an Energie ab wie 1 g Sonnenmasse, also rund $8{,}46 \cdot 10^{-7}$ cal $= 35{,}28$ Erg pro Sekunde. Diese Energiemenge setzen wir weiterhin gleich $4\pi\varepsilon$, also $\varepsilon = 2{,}8$ und können mit genügender Genauigkeit für die Riesensterne ansetzen

$$\varepsilon = 3 \text{ Erg/g sec.}$$

Für die (im schiefen Streifen liegenden) Zwergsterne ist $\varepsilon$ Funktion der Spektralklasse und hat bei der Sonne auf den Wert $\frac{1{,}96}{4\pi} = 0{,}16$, in der Klasse *Ma*, deren Helligkeit gleich $0{,}5^{\text{m}}$ gesetzt, bis auf 0,0003 abgenommen.

Nun ist bekanntlich die Frage nach der Konstanz der Sonnenstrahlung noch vollständig unbeantwortet; die Helmholtzsche Kontraktionstheorie, auf die in der Regel zurückgegriffen wird, liefert nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der erforderlichen Energiemenge. Wir nehmen mit Eddington an, daß diese Strahlung vollständig unterhalten wird aus uns noch unbekannten Energiequellen nicht thermodynamischen Ursprungs, die pro Gramm Sonnenmaterie eben diese Energiemengen $4\pi\varepsilon$ Erg/sec liefern. Da wir der Sonne unter den Fixsternen keine Ausnahmestellung einräumen, nehmen wir an, daß Energiequellen gleicher Art in allen Fixsternen tätig sind, so daß die gesamte Strahlung eines Sternes $L = 4\pi\varepsilon M$, $M$ die Sternmasse, angesetzt werden kann und muß. Ich halte es für ein Hauptverdienst Eddingtons, diese notwendigerweise vorhandenen Energiequellen nicht außer acht gelassen, sondern in mathematisch faßbarer Weise zum Sternaufbau beigezogen zu haben. Trotzdem sucht Eddington merkwürdigerweise sich möglichst bald von diesen Energiequellen

frei zu machen, $\varepsilon$ aus seinen Formeln verschwinden zu lassen und durch eine rechnerische Hilfsgröße $\beta$ zu ersetzen. (Darüber und über die Quellen $\varepsilon$ wird unter § 19, 20 noch einiges ausgeführt.) Ich betrachte im Gegenteil $\varepsilon$ als eine der wichtigsten Materialkonstanten der Art, daß wir die Gleichung

$$L = 4\pi\varepsilon M, \quad \varepsilon = \text{const} = \text{rund } 3\,\text{Erg/g sec}$$

geradezu als Definitionsgleichung eines Riesensternes auffassen dürfen, und halte die Frage nach der Natur dieser Energiequellen von so grundlegender Wichtigkeit, daß ihre Beantwortung einen der gewaltigsten Fortschritte der Astrophysik und Kosmogonie mit sich bringen wird.

2. Es sei $R$ der Sternradius, genau gesagt der Radius, der die für den Ausstrahlungsvorgang in Betracht kommende Masse $M$ umschließt, so ist die pro Flächen- und Zeiteinheit austretende Strahlung $\frac{\varepsilon M}{R^2}$ Erg. Wir definieren als effektives Strahlungsvermögen $E_e$ und effektive Temperatur $T_e$ das Strahlungsvermögen und die Temperatur eines schwarzen Strahlers, der denselben Energiebetrag an Strahlung aussendet, also

$$E_e = s\,T_e^4 = \frac{\varepsilon M}{R^2}. \qquad \text{(a)}$$

Für die Sonne läßt sich $T_e$ auf Grund der Solarkonstanten 1,932 und des bekannten Sonnenradius sofort berechnen und ergibt $T_e = 5860^0$. Diese Temperatur kann ihrer Ableitung gemäß nichts aussagen über Sonnentemperaturen und ist (bei bekanntem Radius) nur ein anderer Ausdruck für die Solarkonstante. Wäre die Sonnenstrahlung hinreichend schwarz, so hätten wir im Wienschen Verschiebungsgesetz ein Hilfsmittel, ohne Kenntnis der Solarkonstanten, also der rechten Seite der obigen Gleichung, die effektive Temperatur zu messen. Nach Abbot und Fowle liegt das $\lambda_{max.}$ der Sonnenstrahlung bei 0,47 $\mu$; so daß sich, die Konstante des Verschiebungsgesetzes zu 2880 angenommen, $T_e = 6130^0$ ergibt. Die Differenz ist überraschend gering, da wir unmöglich vollkommen schwarze Strahlung erwarten können (dazu gehört vor allem Isothermie des Strahlers) und ist vermutlich darin begründet, daß auch sonst für nicht schwarze Strahlen ähnliche Gesetze gelten. (Für strahlendes blankes Platin beträgt die Konstante des Verschiebungsgesetzes nur rund 2600, dafür steigt die Gesamtstrahlung $\sim T^5$). Streng genommen müssen die Stefansche und die Wiensche effektive Temperatur auseinander gehalten werden. Nun können wir für die Fixsterne, da ihr Radius unbekannt ist, die

Stefansche effektive Temperatur nicht berechnen. Machen wir aber die Annahme, daß wenigstens bei den mittleren Spektralklassen die beiden effektiven Temperaturen mit ähnlicher Genauigkeit wie bei der Sonne übereinstimmen, so haben wir umgekehrt die Möglichkeit, aus Gleichung (a) den Radius (wie oben definiert) von Fixsternen bekannter absoluter Helligkeit spektralphotometrisch mit einer für die meisten Zwecke genügenden Genauigkeit zu berechnen. Eine Änderung der Masse im Verhältnis 1:10 bringt nur eine Änderung des Radius im Verhältnis 1:3,2 nach sich, ändert also die Größenordnung nicht.

Die Resultate dieser Berechnung der Sternradien der Riesensterne sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben, für $\varepsilon = 3$; $M = 1$ Sonnenmasse. Die effektiven (Wienschen) Temperaturen der verschiedenen Spektralklassen sind einer Veröffentlichung von A. Brill[1]) entnommen (Tabelle X, S. 366). Die Temperaturen sind nicht durch Beobachtung des $\lambda_{max.}$, sondern durch Messung der Energieverteilung im Spektrum gewonnen, was für schwarze Strahlung zum selben Ergebnisse führen muß. Die zweite Zeile (Tabelle 1) enthält das Verhältnis der vierten Potenzen dieser Temperaturen. Angegeben sind außer den Radien, die wie $1/T_e^2$ gehen, noch die mittleren Dichten, die durch die Temperatur außerordentlich stark beeinflußt werden, da sie, wie leicht ersichtlich, mit $T_e^6$ zunehmen. Es sei noch vorausgeschickt, daß sich weiterhin die Mittelpunktsdichte gleich $53 . \bar{\varrho}$ ergeben wird, vollkommene Gase vorausgesetzt.

Die Werte der Radien lassen sich in bezug auf Richtigkeit nicht beurteilen, doch ergeben sich für die Klasse *B* sicherlich viel zu große mittlere Dichten. Diese finden für gasförmige Gebilde ihre obere Grenze in dem sogenannten Kovolumen der Moleküle, das nach Eddington und Kohlschütter[2]) zu etwa 3 bis 4 g/cm³ anzusetzen ist. Auch die Dichtewerte der *A*-Klasse dürften schon zu hoch sein. Nun ist es aber fraglich, ob die jenseits der Spektralklasse *F* (Kreuzungspunkt der Riesen- und Zwergreihe) liegenden Sterne noch schlechtweg als Riesensterne behandelt werden dürfen. Wahrscheinlich aber liefert die Sternmaterie bei diesen hohen Temperaturen, bei welchen sie sich nach Saha schon in hohem Ionisationszustande befindet, eine Strahlung, die sich derart von schwarzer Strahlung unterscheidet, daß die beiden effektiven Temperaturen nicht mehr getauscht werden dürfen; gehen doch die Temperaturen für die Dichtebrechung in sechster Potenz ein.

[1]) A. Brill, Spektralphotometrische Untersuchungen. Kiel 1923.

[2]) F. Kohlschütter, Über das Strahlungsgleichgewicht der Sterne. Publikationen d. Astrophys. Observ. zu Potsdam Nr. 78, 1922.

Über die Radien der Zwergsterne können wir so keinerlei Aufschluß erhalten. Ich habe deshalb (Tabelle 2) die Rechnung wiederholt, indem ich die ausgesandte Energiemenge direkt aus der mittleren Größenklasse $m$ berechnete, wie sie von Hale[1]) für die verschiedenen Spektralklassen angegeben sind. Da der Tabelle 2 die Masse $M = 3$ Sonnenmassen zugrunde liegt, müssen zu dem Vergleiche die Radien der Tabelle 2 im Verhältnis 1 : 1,7 verkleinert, die Dichten im Verhältnis 1 : 5,2 vergrößert werden. Für die Radien und Dichten ergibt sich (selbstverständlich!) in beiden Tabellen die erforderliche Übereinstimmung. Für die Zwergsterne in Klasse $G$ und $K$ ergibt sich als befriedigendes Resultat mittlere Sonnendichte und Sonnenradius, Kontraktion innerhalb dieser Spektralklassen scheint nicht mehr stattzufinden. Die unmögliche Dichte der $M$-Klasse ist durch den großen Wert 10,5 m bedingt, der unerwartete Sprung von 7,0 m auf 10,5 m tritt auch in dem Russelschen Diagramm zu auffällig hervor. Wird der wahrscheinlichere Wert 8 m benutzt, so ergibt sich für die Dichte der $M$-Klasse 5 g/cm³. Soll auch beim Übergang der $K$- zur $M$-Klasse keine Kontraktion stattfinden, so muß die effektive Temperatur der $M$-Klasse zu 3200° angesetzt werden.

An direkten Messungen der Sterndurchmesser liegen nur die wenigen Ergebnisse von Michelson vor. Für $\alpha$-Orionis ($Ma$, $\pi = 0{,}018''$) und $\alpha$-Scorpii ($Ma$, $\pi : 0{,}029''$) ergeben sich Radien von etwa $2 \cdot 10^8$ km bzw. $1 \cdot 10^8$ km. Unsere Rechnung liefert für diese Spektralklasse und neun Sonnenmassen $2{,}4 \cdot 10^7$ km. Für $\alpha$-Böotis ($K_0$, $\pi = 0{,}116''$) ergab die Messung $1{,}4 \cdot 10^7$ km gegen $2 \cdot 10^7$ unserer Rechnung für vier Sonnenmassen. Diese überraschende Übereinstimmung darf natürlich mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten der Messung und den Umstand, daß die Parallaxe in das Ergebnis quadratisch eingeht, nicht überschätzt werden. Doch halte ich dafür, daß unser Verfahren die Radien normaler Fixsterne der Größenordnung nach richtig zu bestimmen gestattet. Schwanken die Sternmassen im Verhältnis 1 : 10, so schwanken innerhalb einer Spektralklasse die Radien nur wie $1 : \sqrt{10} = 1 : 3{,}2$.

3. Es werde der Bau einer Flüssigkeitskugel untersucht. Damit an jeder Stelle mechanisches Gleichgewicht herrscht, muß bekanntlich die Beziehung

$$\frac{dp}{\varrho} = -g\,dr \qquad (1)$$

[1]) G. Hale, Annual Report of the Mount Wilson Observatory for the Year 1921, S. 269.

gelten. Die Bestimmtheit der Lösung erfordert eine weitere Beziehung zwischen Druck $p$ und der Dichte $\varrho$, die durch eine physikalische Hypothese gewonnen werden muß. Diese Beziehung $p = f(\varrho)$ werde „Weggleichung“ genannt. Eine überaus elastische Beziehung gibt die Weggleichung

$$p \sim \varrho^{\frac{n+1}{n}}$$

und ich habe die Lösung für alle Werte $0 < n < \infty$ entwickelt. Die Temperatur spielt offenbar keinerlei Rolle. Wird zum Aufbau ein Gas benutzt, dann ist durch dessen Zustandsgleichung durch die gewonnenen Werte von $p$ und $\varrho$ auch die Temperatur an jeder Stelle bestimmt. Für das folgende werde stets ein vollkommenes Gas benutzt, das also der Zustandsgleichung

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{\Re}{\mu} T, \tag{2}$$

$\Re$ die Gaskonstante $= 8{,}29 \cdot 10^7\ \mathrm{cm^2/sec^2}$, $\mu$ das Molkulargewicht, folgt (Ersatz derselben durch die van der Waalssche Gleichung bietet nur rechnerische, keine prinzipiellen Schwierigkeiten). Dann kann die obige Weggleichung in einer der drei gleichwertigen Formen

$$p \sim \varrho^{\frac{n+1}{n}}, \quad p \sim T^{n+1}, \quad p \sim T^n \tag{3}$$

gegeben sein. Dies sind die bekannten Beziehungen auf einer Polytropen von der Klasse $n$; von denen sich die Spezialfälle $n = 0$ (konstante Dichte), $= 1$ und $= 5$ in geschlossener Form integrieren lassen. Der andere Grenzfall $n = \infty$ liefert die isotherme Gaskugel.

Es ist das große Verdienst von Eddington, gezeigt zu haben, daß in einem Fixstern die Temperatur nicht, wie bisher angenommen, in der Bedingungsgleichung mechanischen Gleichgewichts vernachlässigt werden darf. Die ungeheuren, ausgestrahlten Energiemengen können aus dem Innern eines Sternes nur durch Strahlung an die Oberfläche befördert werden. Konvektionsströme treten nur in der Nähe der Oberfläche auf und für Transport durch Wärmeleitung fehlen, wie eine leichte Überschlagsrechnung zeigt, die dazu notwendigen Temperaturgradienten. Bei Strahlung durch absorbierende Medien aber tritt Strahlungsdruck auf; durch Laboratoriumsversuche gerade noch nachweisbar, erreicht er im Innern der Sterne Beträge von der Größenordnung bis Millionen Atmosphären und darf daher gegenüber dem Gasdruck nicht mehr vernachlässigt werden. Halten wir den Gasdruck $p$ und den Strahlungsdruck $p_s$ auseinander, so wird das Gewicht jeder Schicht durch einen Druck

$$P = p + p_s$$

äquilibriert und die mechanische Gleichgewichtsbedingung lautet jetzt

$$\frac{1}{\varrho} dP = \frac{1}{\varrho} d(p + p_s) = -g dr, \tag{4}$$

und da $p_s$ durch die Temperatur bestimmt ist, tritt diese bereits in dieser Bedingung auf. Da drei Unbekannte, $p$, $\varrho$ und $T$, als Funktion von $r$ gesucht werden, müssen zur Fixierung der Lösung jetzt durch physikalische Hypothesen zwei weitere Gleichungen aufgestellt werden. Die eine wird geliefert durch die Zustandsgleichung des aufbauenden Materials. Als solches kommt weiterhin nur ein vollkommenes Gas in Betracht; es gilt also weiterhin die Gleichung (2) (die van der Waalssche Gleichung würde nur die rechnerischen Schwierigkeiten vermehren), die hier in gänzlich anderer Bedeutung auftritt wie oben. Um noch die zweite ausstehende Gleichung zu erhalten, machen wir die Annahme, es sei Strahlungsgleichgewicht vorhanden und verstehen darunter folgendes. Wir nehmen an, daß lediglich Energietransport durch Strahlung in Betracht kommt, so daß Wärmeleitung und Konvektion vollständig außer acht gelassen werden kann. Wir definieren dann als Strahlungsgleichgewicht den Zustand, bei welchem der Energietransport durch Strahlung stationär, d. h. unabhängig von der Zeit geworden ist. Oder anders ausgedrückt: Strahlungsgleichgewicht ist vorhanden, wenn infolge des Strahlungsprozesses kein Teilchen seine Temperatur ändert.

Wir gehen weiterhin allgemeiner und prinzipieller vor als Eddington. Wir stellen die das Strahlungsgleichgewicht regelnde Differentialgleichung auf und gewinnen aus dieser die „Weggleichung bei Strahlungsgleichgewicht", mit deren Hilfe wir den die hydrodynamischen Vorgänge beherrschenden Ausdruck $\frac{1}{\varrho} dP$ geeignet umformen können.

Da das Stefansche Gesetz und dadurch der Strahlungsdruck Abhängigkeit von $T^4$ ergeben, ist zu erwarten, daß die Polytrope $n + 1 = 4$, $n = 3$, eine hervorragende Rolle spielen wird.

4. Um in einem wichtigen Punkte prinzipielle Klarheit zu gewinnen, behandeln wir erst das uns geläufige Wärmeleitungsproblem. Nach der durch den Erfolg gerechtfertigten Fourierschen Hypothese beträgt die durch Leitung pro Flächen- und Zeiteinheit transportierte Energiemenge

$$l = -\eta \frac{\partial T}{\partial n}, \tag{5}$$

$\eta$ das Wärmeleitungsvermögen. Daraus ergibt sich bei linearem Wärmefluß leicht der Energiegewinn pro Volum- und Zeiteinheit

$$\frac{\partial q}{\partial t} = c\varrho\frac{\partial T}{\partial t} = \eta\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \tag{6}$$

und für stationären Zustand, das Leitungsgleichgewicht, ist folglich Bedingung

$$\eta\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \tag{7}$$

Ein erstes Integral, das den Energiefluß ergibt, lautet

$$-\eta\frac{\partial T}{\partial t} = \text{const} = a, \tag{8}$$

hat also dieselbe Form wie Gleichung (5). Beide Gleichungen sind aber selbstverständlich streng auseinander zu halten. Gleichung (5) gilt unter allen Umständen, also auch im nichtstationären Zustande. Nur ganz besondere Spezialisierung von $l$ ergibt Gleichgewicht. Dazu genügt es aber nicht, $l$ gleich einer beliebigen Konstanten $a$ zu setzen, der Wert von $a$ ist vielmehr durch die Grenzbedingungen bestimmt. Eine Bezeichnung der Gleichung (5) als Grundgleichung des Leitungsgleichgewichtes ist deshalb gänzlich unmotiviert und auch nirgends anzutreffen.

Die vollständige Lösung von (7) ergibt

$$T = ax + b,$$

$a$ und $b$ gegeben durch die Grenzbedingungen. Stationärer Zustand ist nicht nur für $a = 0$, also Isothermie vorhanden, sondern auch bei linearem Temperaturgefälle. Jede Schicht erhält von der einen Seite ebensoviel Energie zugeführt, als nach der anderen Seite abfließt. Die Endflächen des Körpers müssen also mit Wärmespeichern in Verbindung stehen, welche den Wärmestrom liefern bzw. aufnehmen. Daraus ist unmittelbar ersichtlich, daß in einer Kugel ohne Singularität nur Isothermie stationärer Zustand sein kann.'

Ist in einem Volumelement noch eine Wärmequelle von der Ergiebigkeit $\varepsilon'$ pro Volum und Zeiteinheit vorhanden, so ist der Wärmegewinn durch Leitung durch $\eta\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, derjenige durch die Quelle durch $\varepsilon'$ gegeben, und im stationären Zustande muß deren Summe gleich Null sein. Daraus ergibt sich durch leichte Verallgemeinerung auf dreidimensionalen Fluß die Bedingungsgleichung des stationären Zustandes bei Vorhandensein von Quellen:

$$\eta\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \varepsilon' = 0. \tag{9}$$

5. Die Behandlung des Strahlungsgleichgewichtes erfordert in erster Linie eine der Fourierschen Hypothese entsprechende Beziehung, welche den Energietransport durch Strahlung regelt. Für parallele Strahlung kann sie gewonnen werden aus dem experimentell bewährten Ansatze, der die Schwächung einer Strahlung $S$ beim Durchgang durch die Schichtdicke $dx$, der Dichte $\varrho$ und ausgezeichnet durch eine Materialkonstante $k_p$, dem Absorptionskoeffizient für parallele Strahlung, angibt:

$$dS = -k_p \varrho\, dx\, .\, S. \tag{10}$$

Bewegt die Strahlung Energie von der Dichte $u$ mit der Geschwindigkeit $c'$ durch ein Medium vom Brechungsexponenten $n$, so wird der Querschnitt eins von der trägen Masse $\frac{uc'}{c^2}$ und ihrem Moment $\frac{uc'^2}{c^2} = \frac{u}{n^2}$ durchsetzt. Bei vollständiger Bremsung entsteht folglich ein Strahlungsdruck $p_s = \frac{u}{n^2}$. (Daraus läßt sich die bekannte Beziehung $\frac{E}{n^2} = \text{const}$, $E$ das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, leicht ableiten.) Bei nur teilweiser Bremsung, Absorption, erhalten wir mit Rücksicht auf (10)

$$S = -\frac{1}{k_p \varrho}\frac{dS}{dx} = -\frac{c'du}{k_p \varrho\, dx} = -\frac{nc}{k_p \varrho}\frac{dp_s}{dx}. \tag{11}$$

Eddington bezeichnet diese Gleichung [mit Unterdrückung des Brechungsexponenten $n$ seine Gleichung (10)] als die „Fundamentalgleichung des Strahlungsgleichgewichtes“; nach den Ausführungen des vorigen Paragraphen offenbar zu Unrecht. Sie ist das Seitenstück zum Fourierschen Ansatze und gilt für jeden Energietransport durch Strahlung, mag der Zustand variabel oder stationär sein, und gilt bei Strahlungsgleichgewicht nur unter besonderer Spezialisierung von $S$ bei linearer Strahlung $S = \text{const}$, wobei die Konstante durch die Grenzbedingungen bestimmt ist. Bei linearer Strahlung ergibt sich der Energiegewinn pro Zeit- und Volumeinheit zu

$$\frac{\partial q}{\partial t} = c\varrho\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{cn}{k\varrho}\frac{\partial p_s}{\partial x}\right) \tag{12}$$

und folgt für Strahlungsgleichgewicht

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{cn}{k_p \varrho}\frac{dp_s}{dx}\right) = 0 \tag{13}$$

mit der Lösung

$$p_s = a m_0 + b, \tag{14}$$

$m_0$ die „optische“ Masse, $dm_0 = \frac{k_p \varrho}{cn} dx$.

Ist in diesem Volumelement noch eine Strahlungsquelle von der Ergiebigkeit $\varepsilon'$ pro Zeit- und Volumeinheit tätig, so zeigt eine leichte Überlegenheit wie in § 4, daß die Bedingung für Strahlungsgleichgewicht lautet:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{cn}{k_p \varrho}\frac{dp_s}{dx}\right) + \varepsilon' = 0. \tag{15}$$

6. Diese Gleichung ist auf das Innere einer Gaskugel anzuwenden und dabei der Strahlungsdruck durch die an Ort und Stelle herrschende Temperatur zu ersetzen. Dazu sind wir zu einer Reihe von Vereinfachungen gezwungen. Da wir stets mit vollkommenen Gasen rechnen, wird der Brechungsexponent in der Nähe von 1 bleiben. Wir setzen also durchweg $n = 1$. Wir beachten weiter, daß wir im Innern einer strahlenden Gasmasse, selbst bei ebener Schichtung, keine parallele Strahlung antreffen und deshalb nicht ohne weiteres mit dem Absorptionskoeffizienten $k_p$ rechnen dürfen. Eine Anisotropie der Strahlung läßt sich in einfachen Verhältnissen genügend genau durch eine Änderung des Absorptionskoeffizienten ausgleichen. Das Absorptionsvermögen einer Gasschicht für gleichmäßig diffuse (schwarze) Zustrahlung ist doppelt so groß wie für parallele Strahlung. Erfolgt die Zustrahlung aus einer eben geschichteten Gasmasse, in welcher $T^4$ proportional der durchstrahlten Masse zunimmt (und das wird weiterhin genügend genau der Fall sein), so ist mit $\frac{3}{2}k_p$ zu rechnen[1]). Wir rechnen deshalb weiterhin mit einem Absorptionskoeffizienten

$$k = \frac{3}{2}k_p.$$

(Darauf werden wir unter § 7 nochmals zurückkommen.) Wir nehmen weiter, in Übereinstimmung mit G. Jaffé (l. c.), auch für den Fall anisotroper Strahlung die Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes $u = \frac{4sT^4}{c}$ an und setzen, da auch in den äußersten Schichten die Abweichung von gleichmäßig diffuser Strahlung gering ist:

$$p_s = \frac{u}{3} = \frac{4}{3c}E; \quad E = sT^4, \; s = 5{,}29^5 \cdot 10^{-5}\,\text{Erg/cm}^2\,\text{sec},$$

$$s = \frac{ac}{4}, \; a = 7{,}06 \cdot 10^{-15}\,\text{Erg/cm}^3.$$

Diese Vereinfachungen treten vollständig zurück gegenüber der weiteren Stilisierung des Problems, zu der wir gezwungen sind, und

[1]) R. Emden, Über das Strahlungsgleichgewicht der Atmosphäre. Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch., math.-phys. Klasse, 1913, S. 61—66.

die darin besteht, daß wir die ganze zusammengesetzte Strahlung zu einer Strahlung in einer einzigen Wellenlänge, charakterisiert durch einen Absorptionskoeffizienten $k$, zusammenfassen.

Mit Rücksicht auf diese Vereinfachungen und die Gleichung (11) erhalten wir mit leichter Verallgemeinerung der Gleichung (15) auf dreidimensionalen Strahlungsfluß die Differentialgleichung des Strahlungsgleichgewichtes:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{2}{k\varrho}\frac{\partial E}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{2}{k\varrho}\frac{\partial E}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{2}{k\varrho}\frac{\partial E}{\partial z}\right)+\varepsilon'=0. \qquad (16)$$

Wir könnten sie selbstverständlich auch in der Form

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{3}{2}\frac{c}{k\varrho}\frac{\partial p_s}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{3}{2}\frac{c}{p\varrho}\frac{\partial p_s}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{3}{2}\frac{c}{k\varrho}\frac{\partial p_s}{\partial z}\right)+\varepsilon'=0 \qquad (16a)$$

ansetzen, müßten dann aber nachträglich doch $p_s$ durch $E=sT^4$ ersetzen, weshalb wir die erste Form vorziehen.

## A. Strahlungsgleichgewicht in horizontal geschichteten Medien.

7. Handelt es sich um Untersuchung des Strahlungsgleichgewichtes in den äußeren Schichten eines Gasballes, kurz gesagt einer Sternatmosphäre, so können diese mit einer für viele Zwecke völlig hinreichenden Genauigkeit horizontal geschichtet angenommen werden. Die $x$-Achse sei die Vertikale, von oben nach unten gerechnet. Wir nehmen erst an, die Atmosphäre sei frei von Energiequellen $\varepsilon'$. Die Definitionsgleichung des Strahlungsgleichgewichtes ist

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{2}{k\varrho}\frac{dE}{dx}\right)=0,$$

und wir haben sofort die Lösung

$$E=\gamma m+E_0; \quad E=sT^4. \qquad (17)$$

$m$ die bis zur Abszisse $x$ zur Flächeneinheit vorhandene Masse, $\gamma$ und $E_0$ die beiden Integrationskonstanten. Die Konstante $\gamma$ ist bestimmt durch die Strahlung $l$, welche an der Oberfläche $m=0$ pro Zeit und Flächeneinheit ausgeht, also durch eine „Solarkonstante". Die Fundamentalgleichung (11) liefert in diesem Falle (für Strahlung in Richtung $-x$)

$$l=+\frac{c}{k_p\varrho}\frac{\partial p_s}{\partial x}=+\frac{3}{2}\frac{c}{k\varrho}\frac{\partial p_s}{\partial x}=+\frac{2}{k}\frac{dE}{\varrho dx}=+\frac{2}{k}\frac{dE}{dm}=\frac{2\gamma}{k}. \qquad (18)$$

$l$ ist demnach konstant durch die Atmosphäre hindurch, diese liefert, da der Zustand stationär ist, keinen Beitrag

zur Strahlung, die vollständig aus der Unterlage gedeckt wird. Wir haben somit

$$E = \frac{1}{2} k l m + E_0 = \frac{1}{2} k m . E_e + E_0, \tag{19}$$

da wir definitionsgemäß (siehe oben § 2) mit dem effektiven Emissionsvermögen $E_e = s T_e^4$ das Emissionsvermögen eines schwarzen Strahles bezeichnen, welcher die Strahlung $l$ liefert.

Um die Konstante $E_0$ zu bestimmen, überlegen wir, daß die Grenzschicht bei der entsprechenden Temperatur $T_0$, ausgezeichnet durch das Absorptionsvermögen $k d m$, gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz nach jeder Seite die Strahlung $k d m E_0$, insgesamt also $2 k d m E_0$ aussendet. Da sie aber von der austretenden Strahlung $l = E_e$ die Menge $k d m E_e$ absorbiert und im stationären Zustand ihre Temperatur konstant bleiben muß, folgt die Oberflächenbedingung für Strahlungsgleichgewicht:

$$\left.\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} E_e, \quad E_e = l \\ T_0 &= \frac{1}{\sqrt[4]{2}} T_e = \frac{T_e}{1{,}189} = 0{,}841\, T_e. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Anmerkung: Bei anderen Grenzbedingungen, z. B. Zustrahlung von außen, ist eine andere Oberflächenbedingung aufzustellen, und eine andere Bestimmung von $\gamma$ vorzunehmen.

Die Oberflächentemperatur einer Atmosphäre im Strahlungsgleichgewicht ist endlich und nur wenig kleiner als die effektive Temperatur. Daraus folgt unmittelbar, daß eine Atmosphäre im Strahlungsgleichgewicht nicht im Endlichen endigen kann.

Wir haben somit die endgültige Lösung

$$E = \frac{1}{2} k m E_e + \frac{1}{2} E_e; \quad E = s T^4. \tag{21}$$

Diese Gleichung hat auf anderem Wege zuerst Schwarzschild abgeleitet.

Läßt man auf die Seiten einer Platte von der Mächtigkeit $M$ die Strahlungen $E_1$ und $E_2$ auffallen, so wird sie im stationären Zustande durchströmt von einer Strahlung[1]) $S = \frac{E_1 - E_2}{1 + \frac{k M}{2}}$. In strenger

[1]) R. Emden, Über das Strahlungsgleichgewicht der Atmosphäre. Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. Wissensch., math.-phys. Klasse, 1913, S. 55.

Behandlungsweise findet Jaffé (l. c.) in dem Grenzfalle starker Absorption hierfür den Ausdruck $\frac{E_1 - E_2}{1 + \frac{3}{4} k_p M}$. Wir finden also Übereinstimmung, wenn wir $k = \frac{3}{2} k_p$ setzen, welche Beziehung wir in unsere Formeln eingeführt haben. Angesichts der mannigfachen Vereinfachungen, namentlich durch die Behandlung schwarzer Strahlung als monochromatische Strahlung spielt der Faktor $^3/_2$ oder 2 natürlich keine Rolle.

8. Gleichung (21) setzen wir an für die durch die effektive Temperatur $T_e$ ausgezeichnete Schicht, setzen also $E = E_e$ und erhalten mit Rücksicht auf (20) die wichtige Beziehung

$$k m_e = 1,$$

d. h. über der durch die effektive Temperatur ausgezeichneten Schicht liegt die optische Masse 1. Wir hüten uns aber vor dem Trugschlusse, diese Schicht als Ausgangsschicht der Strahlung anzusehen.

Wir nehmen an, die Mächtigkeit der Atmosphäre sei klein gegen die Mächtigkeit der Unterlage. Wir können dann ihre innere Gravitation gegenüber der Schwerebeschleunigung $g$ der Unterlage vernachlässigen. Da ein ebenes Problem vorliegt, haben wir dann weiterhin mit einem konstanten Wert von $g$ zu rechnen.

Wir haben nun die „Weggleichungen" für Strahlungsgleichgewicht aufzustellen und damit die Bedingung des mechanischen Gleichgewichtes $\frac{dp}{\varrho} = -g dr$. Wir behandeln erst den Fall

### Aa) Aufbau bei Strahlungsgleichgewicht ohne Berücksichtigung des Strahlungsdruckes.

9. Wir werden weiterhin sehen, unter welchen Bedingungen der Strahlungsdruck $p_s$ klein wird gegenüber dem Gasdruck $p$, so daß er als tragendes Prinzip vernachlässigt werden darf. Wir behandeln zur ersten Orientierung gleich den Grenzfall $p_s = 0$. Da nur der Gasdruck trägt, gilt $dp = -g\varrho dr = g dm$, und da $g = \text{const}$

$$p = -gm + \text{const}, \qquad \text{const} = 0.$$

Die Konstante ist gleich Null, da auf der Oberfläche kein Druck lagert. Setzen wir dies in (21) ein, so erhalten wir sofort die beiden Weggleichungen

$$p = \frac{2g}{k T_e^4} (T^4 - T_0^4); \qquad T_0 = \frac{T_e}{\sqrt[4]{2}}, \tag{22}$$

und daraus mit Hilfe der Zustandsgleichung

$$\varrho = \frac{\mu}{\Re} \cdot \frac{2g}{kT_e^4} \frac{T^4 - T_0^4}{T}. \tag{23}$$

Durch Elimination von $T$ kann die Beziehung zwischen $p$ und $\varrho$ gewonnen werden. Für die mechanische Gleichgewichtsbedingung ergibt sich

$$\frac{dp}{\varrho} = -g\,dx = +g\,dh = \frac{\Re}{\mu} \frac{4T^4\,dT}{T^4 - T_0^4}, \tag{24}$$

durch deren Integration die Temperatur, und damit $p$ und $\varrho$ in einer Höhe $h$ über einem Ausgangsniveau gefunden werden.

Eddington setzt für seine Zwecke durchweg die Temperatur der Oberfläche gleich 0. Dann ergeben sich sofort die Polytropenbeziehungen der Klasse $n = 3$, und die Integration von (24) liefert die daraus folgende, für $g = \text{const}$ geltende lineare Temperaturabnahme mit der Höhe

$$T = \underline{T}\left(1 - \frac{\mu}{\Re} \cdot \frac{gh}{(n+1)\underline{T}}\right) \tag{25}$$

mit der Folge

$$p = \underline{p}\left(1 - \frac{\mu}{\Re} \frac{gh}{(n+1)\underline{T}}\right)^{n+1} \tag{26}$$

für $n = 3$. $\underline{T}$ und $\underline{p}$ die Werte von $T$ und $p$ im Ausgangsniveau. Die Atmosphäre endigt mit $T$ und $p = 0$ in einer Höhe $\mathfrak{H}$

$$\mathfrak{H} = (n+1)\frac{R}{\mu}\frac{\underline{T}}{g}, \quad n = 3. \tag{27}$$

Setzen wir, der Sonne entsprechend, $g = 27{,}22 \cdot g$ auf der Erde, und die Temperatur im Ausgangsniveau gleich $27{,}22 \cdot 273$, so endigt eine Wasserstoffatmosphäre $\mu = 2$ bereits in 462 km, derselben Höhe, wie über der Erde bei $T = 0^\circ$ C. Geben wir aber $T_0$ in (22) und (23) seinen richtigen Wert, so verschwinden die polytropen Beziehungen und die Integration von (24) liefert

$$\text{const} - \frac{\mu g}{\Re} \cdot h = T_0\left[4\frac{T}{T_0} + \lg\frac{T - T_0}{T + T_0} - 2\operatorname{arctg}\frac{T}{T_0}\right], \quad T_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}T_e, \tag{28}$$

die Konstante bestimmt durch den Wert der Temperatur im Ausgangsniveau. Statt mit $T_0 = 0$ im Endlichen endet die Atmosphäre jetzt mit $T = 0{,}84\,T_e$ im Unendlichen. Die Masse der Atmosphäre bleibt dabei endlich, da über der durch die effektive Temperatur $T_e$ ausgezeichneten Schicht die optische Masse 1 liegt. In den der Oberfläche nicht zu entfernt liegenden Schichten gilt ein gänzlich anderer Aufbau als ihn eine Polytrope $n = 3$ liefert. Erst in Tiefen, in

welchen $T$ groß gegen $T_e$ wird, verschwindet der Einfluß der Oberflächentemperatur und tritt die Polytrope $n = 3$ allmählich in Erscheinung. Entwickeln wir Gleichung (28) für kleine Werte $\frac{T_0}{T}$, so finden wir leicht

$$T\left(1 - \frac{\mu}{\Re}\frac{g h}{4\,\underline{T}}\right) = T\left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{T_e}{T}\right)^2\right]. \tag{29}$$

Für $T$ genügend groß gegen $T_e$ ergibt sich Gleichung (25) (dabei ist Voraussetzung, daß die Temperatur $\underline{T}$ der Unterlage genügend groß gegen $T_e$ ist).

### Ab) Aufbau bei Strahlungsgleichgewicht mit Berücksichtigung des Strahlungsdruckes.

10. In diesem Falle gilt

$$dP = d(p + p_s) = -g\,dm$$

und integriert

$$P = p + p_s = -g m + \text{const}, \qquad \text{const} = p_{s,o}. \tag{30}$$

Die Integrationskonstante darf nicht mehr gleich Null gesetzt werden; an der Oberfläche verschwindet wohl $p$; $p_s$ aber nimmt den der Temperatur $T_0$ entsprechenden Wert von $p_{s\,o} = \frac{1}{2} p_e$ an, der aufgefaßt werden kann als der Druck, der notwendig ist, um die Strahlung auszutreiben. Die Druckverhältnisse gleichen denen in einer Flüssigkeit, auf deren Oberfläche ein konstanter Druck lastet; sein Einfluß verschwindet mit zunehmender Tiefe.

Ersetzen wir demgemäß in (21) $m$ durch $\frac{P - p_{s\,o}}{g}$ und beachten die Beziehung $p_s = \frac{4}{3}\frac{E}{c} = \frac{4}{3}\frac{s T^4}{c}$, so folgt

$$p_s = \frac{2}{3}\frac{k l}{c g}(P - p_{s\,o}) + p_{s\,o}$$

und daraus

$$p_s = (1 - \beta) P + \beta p_{s\,o}, \qquad 1 - \beta = \frac{2}{3}\frac{k l}{c g} \tag{31}$$

und weiter

$$p = \beta P - \beta p_{s\,o}. \tag{32}$$

Diese beiden Gleichungen zeigen, wie der gesamte Druck $P$ sich in Strahlungsdruck und Gasdruck aufspaltet. Das Verhältnis dieser beiden ist gegeben durch die Beziehung

$$p = \frac{\beta}{1 - \beta}(p_s - p_{s\,o}). \tag{32a}$$

Um die Weggleichungen aufzustellen, ersetzen wir in Gleichung (31) $p_s$ wieder durch die Temperatur und erhalten die erste derselben

$$P = \frac{1}{1-\beta}\,\frac{4s}{3c}\,[T^4 - \beta T_0^4], \tag{33}$$

und aus (32) und der Zustandsgleichung folgt die weitere

$$\varrho = \frac{\mu}{\Re}\,\frac{\beta}{1-\beta}\cdot\frac{4s}{3c}\,\frac{T^4 - T_0^4}{T}. \tag{34}$$

Elimination von $T$ ergibt den Zusammenhang zwischen $P$ und $\varrho$. Und schließlich finden wir

$$\frac{dP}{\varrho} = -g\,dx = +g\,dh = \frac{\Re}{\mu}\,\frac{1}{\beta}\,\frac{4\,T^4\,dT}{T^4 - T_0^4}. \tag{35}$$

Ein Vergleich mit (24) zeigt, daß sich für den Temperaturgang mit der Höhe wiederum die Gleichung (28) ergibt, mit dem einzigen Unterschied, daß an Stelle von $\Re$ der Wert $\frac{\Re}{\beta}$ anzusetzen ist. Setzen wir weiter, Eddington folgend, $T_0 = 0$, so ergibt sich wieder die Polytrope $n = 3$. Die Oberfläche liegt wieder im Endlichen und wie eine leichte Überlegung zeigt, gelten für den Aufbau wieder die Gleichungen (25) und (26), wenn wir nur den Wert von $\Re$ durch $\frac{\Re}{\beta}$ ersetzen. Für $\beta = 1$ verschwindet der Strahlungsdruck, denn $p_s$ und $p$ stehen nach (32) in der Beziehung

$$\frac{p_s}{p} = \frac{1-\beta}{\beta}. \tag{32a}$$

Wir ziehen auch eine wichtige Folgerung. Gleichung (32) zeigt, daß $1-\beta$ unter allen Umständen $> 0$ sein muß; sonst wäre ein negativer Gasdruck nötig, um den zu großen Strahlungsdruck auszugleichen. Daraus folgt: es muß sein

$$\frac{3}{2}\,k\,l = k_p\,l < c\,g\,\mathrm{cm^2/sec^3}. \tag{36}$$

Ist im Verhältnis zur Durchlässigkeit der Atmosphäre die von der Unterlage ausgehende Strahlung zu groß, so wird die Atmosphäre durch zu großen Strahlungsdruck gesprengt. Für die Solarkonstante 1,932 ergibt sich an der Sonnenphotospähre $l = 6{,}18 \cdot 10^{10}\,\mathrm{Erg/cm^2 sec}$ und daraus berechnet sich

$$k < \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 2{,}67 \cdot 10^4}{6{,}18 \cdot 10^{10}} = 13000\,\mathrm{cm^2\,g},$$

welche Bedingung leicht zu erfüllen ist.

Die Sonne ist ein Zwergstern; würde sie zu einem Riesenstern gleicher Spektralklasse, aber vom hundertfachen Radius anschwellen, so würde $g$ auf den $10^{-4}$-fachen Wert abnehmen und die Bedingung $k < 1{,}3$ in Anbetracht der kurzwelligen Strahlung (hohe Temperatur) vielleicht nicht mehr zu erfüllen sein.

11. Wir machen schließlich die Annahme, daß in der Atmosphäre Strahlungsquellen $\varepsilon'$ vorhanden sind, und weiter, daß diese der vorhandenen Masse proportional sind, setzen also $\varepsilon' = \varepsilon\varrho$. Dann ergibt sich aus der Differentialgleichung $\frac{d}{dx}\left(\frac{2\,dE}{k\varrho\,dx}\right) + \varepsilon\varrho = 0$.

$$E = -\frac{1}{4}\varepsilon k m^2 + \gamma m + E_0, \tag{37}$$

und wenn wir weiter annehmen, daß von der Schicht $M$ stets der Energiestrom $l'$ ausgeht, bestimmen sich $\gamma$ und $E_0$ leicht so, daß wir erhalten:

$$E = -\frac{1}{4}\varepsilon k m^2 + \frac{1}{2}k(l' + \varepsilon M)m + \frac{1}{2}(l' + \varepsilon M). \tag{38}$$

In diesem Falle ist, selbst wenn wir die Oberflächentemperatur gleich Null setzen, eine Polytrope ausgeschlossen, solange wir noch das quadratische Glied ($m \sim P$) beibehalten müssen. Fast ausnahmslos wird man die in der Atmosphäre entwickelte Energie $\varepsilon M$ klein setzen können gegenüber der aus dem Kerne stammenden Strahlung $l$, wodurch wir auf die in § 10 behandelten Gleichungen zurückkommen.

12. Wir machen noch eine kurze Anwendung der entwickelten Formeln auf die Sonnenatmosphäre. Da wir haben

$$\beta = 1 - \frac{k_p l}{cg} = 1 - \frac{k_p \,.\, 6{,}18\,.\,10^{10}}{3\,.\,10^{10}\,.\,2{,}67\,.\,10^4},$$

kann $\beta$, wenn wir unwahrscheinlich hohe Werte von $k_p$ ausschließen, gleich 1 gesetzt, d. h. der Lichtdruck vernachlässigt werden. Die Solarkonstante ist zu klein, um ihn gegenüber dem Gasdruck in Erscheinung treten zu lassen. Wir benutzen deshalb die Formeln des § 9 und schreiben sie in der Form

$$p = \frac{g}{k}\left[2\left(\frac{T}{T_e}\right)^4 - 1\right], \tag{22a}$$

$$\varrho = \frac{\mu}{R}\frac{g}{k\,.\,T_e}\frac{T_e}{T}\left[2\left(\frac{T}{T_e}\right)^4 - 1\right], \tag{23a}$$

$$-\frac{\mu}{\Re}\frac{g}{T_e}\,dx = \frac{8\left(\frac{T}{T_e}\right)^4}{2\left(\frac{T}{T_e}\right)^4 - 1}\cdot\frac{dT}{T_e}. \tag{24a}$$

Wir setzen diese Beziehungen an für die Schicht, in welcher eine Temperatur $T$ gleich der effektiven Temperatur $T_e$ herrscht, und erhalten, wenn wir $\mu = 2$ setzen (Molekulargewicht des Wasserstoffes, oder entsprechend vollständiger Dissoziation, vgl. unten § 19).

$$p_e = \frac{2{,}67 \cdot 10^4}{k} \text{ Dyn/cm}^2, \qquad \varrho_e = \frac{1{,}10 \cdot 10^{-7}}{k} \text{ g/cm}^3; \qquad T_e = 5860^0.$$

Über den Wert des einzusetzenden $k$ sind wir völlig im Unklaren. Aus der Extinktion der Sonnenstrahlung in der Erdatmosphäre folgt für diese, ihre Mächtigkeit $= 1$ gesetzt, $k = 0{,}6$, so daß wir rund $k_p = 6 \cdot 10^{-4}$ anzusetzen haben. Andererseits werden wir unten bei Behandlung des Aufbaues der Riesensterne auf $k$ von der Größenordnung 10 bis $10^2$ geführt. Dieser Absorptionskoeffizient bezieht sich aber auf zwei gänzlich verschiedene physikalische Vorgänge. In der Erdatmosphäre handelt es sich um die Absorption der einfallenden, fertiggestellten Sonnenstrahlung. Wir haben uns aber zu hüten, auf der Sonne die durch diese effektiven Werte ausgezeichnete Schicht als Hauptquelle der Strahlung zu betrachten. Die ausgesandte Strahlung ist die integrale Wirkung vieler Schichten mit stetig veränderlichen Werten von $p$, $\varrho$ und $T$ und erst durch das Zusammenwirken von Emission und Absorption dieser Schichten, in welchen $T$ von 0,84 $T_e$ bis sehr hohe $T$ zunimmt, wird die emittierte Strahlung fertiggestellt, eine Strahlung, die sich merkwürdigerweise nahezu wie schwarze Strahlung verhält, und zwar mit einem $\lambda_{max}$, das beinahe der tiefsten Temperatur der an der Emission beteiligten ungleich heißen Schichten entspricht. Auf diese Fertigstellung der Strahlung bezieht sich das anzusetzende $k$. Leider spukt vielfach noch die Gewohnheit, eine gewisse dünne, durch bestimmte $p$-, $\varrho$- und $T$-Werte ausgezeichnete Schicht als Quelle der Strahlung zu betrachten und schafft Verwirrung; man denke nur an die Rotverschiebung der Spektrallinien! Setzt man, wahrscheinlich viel zu klein, $k = 1$ an, so resultieren außerordentlich geringe Drucke und Dichten in der durch $T_e$ charakterisierten Schicht. Mit Hilfe der Gleichungen (22a) und (22b) läßt sich leicht überblicken, wie $p$ und $\varrho$ mit $T$ zunehmen. So erhält man für

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T =$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | $7 \cdot T_e$, |
| $p =$ | 1 | 31 | 161 | 511 | 1249 | 5591 | $4801 \cdot p_e$, |
| $\varrho =$ | 1 | 15,5 | 53,7 | 128 | 250 | 432 | $686 \cdot \varrho_e$. |

In welchem Abstand über der Photosphäre wir die Schicht $T_e$ zu legen haben, bleibt dabei unbestimmt. An Hand von (24a) aber

können wir leicht angenähert angeben, um welche Strecke $\Delta x$ wir bei einer Zunahme um $\Delta T$ tiefer gehen müssen. Es ergibt sich

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta T =$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | $6\ T_e$, |
| $\Delta x =$ | $7{,}28 \cdot 10^7$ | $7{,}52 \cdot 10^7$ | $1{,}09 \cdot 10^8$ | $1{,}45 \cdot 10^8$ | $1{,}82 \cdot 10^8$ | $2{,}18 \cdot 10^8$ cm. |

Einem Gesichtswinkel von 1″ auf der Sonne entspricht ein $\Delta x = 7{,}25 \cdot 10^7$ cm.

### B. Konzentrisch geschichtete Kugel.

13. Eine einfache Überlegung ergibt in diesem Falle die Differentialgleichung des Strahlungsgleichgewichtes in der Form

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2 2}{k\varrho}\cdot\frac{dE}{dr}\right) + \varepsilon' r^2 = 0. \tag{39}$$

Schließen wir die Energiequellen nicht thermodynamischen Ursprungs aus, ebenso eine Singularität im Mittelpunkte, so erhalten wir die einfache Lösung

$$E = \varsigma T^4 = \text{const}, \tag{40}$$

d. h. ein isothermes Gebilde. Obwohl theoretisch möglich, ist das Auftreten solcher Gebilde so unwahrscheinlich, daß wir deren Aufbau nicht weiter untersuchen. Man könnte beinahe vermuten, als wäre Eddington durch diese rein mathematische Betrachtungsweise zur Einführung der Energiequellen $\varepsilon'$ geführt worden; wenigstens sucht er möglichst rasch von diesen loszukommen und sie durch die mathematische Hilfsgröße $\beta$ zu ersetzen. Meinen Standpunkt hierzu habe ich bereits in der Einleitung dargelegt. Eddington macht den einfachsten Ansatz, indem er die pro Masseneinheit entwickelte Wärme konstant annimmt. Dazu liegt a priori kein genügender Grund vor; sie kann von $\mu$, $T$, $\varrho$ und $r$ abhängig sein. Jeder solcher Ansatz gibt eine mögliche Lösung und die Eddingtonsche Lösung ist nur eine der unendlich vielen möglichen Lösungen. Darauf werden wir in § 24 zurückkommen. Wir werden zu dem Eddingtonschen Ansatze nicht durch mathematische Erwägungen geführt, sondern die in den Riesensternen entwickelte und ausgestrahlte Energie ihrer Masse proportional setzen, als Folge der Erkenntnis, daß sie von gleicher Größenordnung sind und in dem Russelschen Diagramm in einem horizontalen Streifen liegen. Für die Zwergsterne braucht dieser Ansatz nicht mehr zu gelten, und diese Unbestimmtheit kann selbstverständlich nicht etwa durch Einführung der van der Waalsschen Gleichung behoben werden.

Wir setzen also weiterhin die pro Massen- und Zeiteinheit entwickelte Wärme konstant $= 4\pi\varepsilon$, $\varepsilon = 3$ Erg/gsec.

Das Strahlungsvermögen $E_R = sT_R^4$ der Oberflächenschicht finden wir durch die Erwägung, daß die pro Zeit- und Flächeneinheit absorbierte Strahlung $k\varrho dr E_e$, die emittierte Strahlung $2k\varrho dr E_R + 4\pi\varepsilon\varrho dr$ beträgt; und da $E_e = \frac{4\pi\varepsilon M}{4\pi R^2}$. $M$ und $R$ Masse und Radius des Sternes, haben wir

$$E_R = \frac{E_e}{2} - \frac{2\pi\varepsilon}{k} = \frac{\varepsilon}{2}\left(\frac{M}{R^2} - \frac{4\pi}{k}\right).$$

Da aber in den Riesensternen $M$ von der Größenordnung $10^{33} - 10^{34}$ g, $R$ von der Größenordnung $10^{10} - 10^{13}$ km ist, können wir $\frac{4\pi}{k}$ vernachlässigen und erhalten

$$E_R = sT_R^4 = \frac{1}{2} E_e = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon M}{R^2} = \frac{1}{2} sT_e^4. \tag{41}$$

### B a) Strahlungsgleichgewicht einer Kugel inkompressibler Flüssigkeit.

14. Die Behandlung dieses besonderen Falles bietet ein lehrreiches Schulbeispiel, da sich alle Ausdrücke in geschlossener Form angeben lassen, und an deren Hand die Verhältnisse im allgemeinern Falle leichter überblickt werden können. Dazu kommt der Vorteil, daß eine Kugel inkompressibler Flüssigkeit selbst bei endlicher Oberflächentemperatur mit endlichem Radius $R$ abschließt, der durch Masse und und Dichte bestimmt ist.

(Der Fall $\varrho$ = const entspricht der Polytrope $n = 0$.)

Setzen wir also $\varepsilon' = 4\pi\varepsilon\varrho$, so ist Strahlungsgleichgewicht bedingt durch

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{r^2}{k\varrho}\frac{dE}{dr}\right) + 4\pi\varepsilon\varrho r^2 = 0 \tag{42}$$

mit der Lösung, in welcher eine Singularität im Mittelpunkt beseitigt ist,

$$E = \frac{\pi\varepsilon k\varrho^2}{3}(R^2 - r^2) + E_R = \frac{\varepsilon k\varrho}{4}\left(\frac{M}{R} - \frac{m}{r}\right) + E_R;\quad E_R = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon M}{R^2}, \tag{43}$$

$m$ die Masse vom Radius $r$. Damit ist die Temperatur an jeder Stelle bestimmt. Für den Mittelpunkt ergibt sich

$$E_0 = E_R\left(1 + \frac{k\varrho R}{2}\right) = E_R\left(1 + \frac{3kM}{8\pi R^2}\right)$$

oder

$$\frac{T_0}{T_R} = \sqrt[4]{2}\,\frac{T_0}{T_e} = \sqrt[4]{1 + \frac{3kM}{8\pi R^2}} = \sqrt[4]{1 + \frac{k\varrho R}{2}}. \tag{44}$$

Dies gibt den merkwürdigen (unten auch für Gaskugeln bestätigten Satz): Das Verhältnis der Mittelpunkts- zur Oberflächen- und effektiven Temperatur ist unabhängig von der Ergiebigkeit der Energiequellen $\varepsilon$ und bei gegebenem $k$ durch $M$ und Radius (oder Dichte) eindeutig bestimmt. Für eine Riesenkugel von zehn Sonnenmassen $R = 10^7$ km und $k = 400$ würde sich $\frac{T_0}{T_R}$ zu rund 180 ergeben. Für den Eddingtonschen Ansatz $T_R = 0$ hingegen

$$\frac{T_0}{T_R} = \infty, \quad \frac{T_0}{T_e} = \sqrt[4]{\frac{k\varrho R}{2}} = \sqrt[4]{\frac{3kM}{8\pi R^2}}.$$

Für den Radius $R_e$, der durch die effektive Temperatur $T_e$ ausgezeichnet ist, wird

$$E = 2E_R = \frac{\varepsilon M}{R^2}$$

und folglich nach (43)

$$\frac{2\pi\varepsilon\varrho R}{3} = \frac{\pi\varepsilon k\varrho^2(R+R_e)(R-R_e)}{3}.$$

Da sich $\left(\frac{R_e}{R}\right)^2 = 1 - \frac{2}{k\varrho R}$, also sehr nahe $= 1$ ergibt, können wir $R + R_e = 2R$ setzen und erhalten

$$k\varrho(R - R_e) = 1, \tag{45}$$

d. h. über der durch die effektive Temperatur ausgezeichneten Schicht liegt mit großer Genauigkeit die optische Masse Eins. Für horizontal geschichtetes Medium (lim $R = \infty$) gilt, wie oben abgeleitet, der Satz in aller Strenge.

15. Um den Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur abzuleiten, gehen wir aus von der Bedingung für mechanisches Gleichgewicht

$$dP = d(p + p_s) = -g\varrho\,dr = -\frac{4\pi G}{3}\varrho^2 r\,dr,$$

$G$ die Gravitationskonstante $= 6{,}658 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^3/g \cdot sec^2}$, und erhalten

$$P = p + p_s = \frac{2\pi G}{3}\varrho^2(R^2 - r^2) + p_{sR} = \frac{G\varrho}{2}\left(\frac{M}{R} - \frac{m}{r}\right) + p_{sR},$$

$$p_{sR} = \frac{4}{3}\frac{E_R}{c} = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon M}{cR^2}$$

und in (43) eingesetzt

$$p_s = \frac{4}{3}\frac{sT^4}{c} = (1-\beta)P + p_{sR}, \quad \beta = 1 - \frac{2}{3}\frac{\varepsilon k}{cG} \tag{46}$$

und damit

$$p = \beta P - p_{sR}. \tag{47}$$

Setzen wir $p_{s\,R} = 0$, so ist der Gesamtdruck $P$ wieder im Verhältnis $1-\beta:\beta$ in Strahlungsdruck und Gasdruck geteilt.

Wir können nun auch leicht die Drucke für jedes $r$ anschreiben und erhalten

$$p_s = (1-\beta)\,\frac{2\pi}{3}\,G\,\varrho^2\,(R^2-r^2) + \frac{2}{3}\,\frac{\varepsilon M}{c R^3}, \tag{48a}$$

$$p = \beta\,\frac{2\pi}{3}\,G\,\varrho^2\,(R^2-r^2). \tag{48b}$$

Da $\varrho = \text{const}$ und $p_s$, also $T$, und $p$ für jedes $r$ gegeben, ist der Aufbau aus dem durch $k$ und $\varepsilon$ charakterisierten Material eindeutig bestimmt.

Wir sehen deutlich: Für $\beta = 1$ ($\varepsilon$ oder $k = 0$) verschwindet der Strahlungsdruck und wir erhalten die gewöhnlichen Gleichgewichtsbedingungen einer inkompressiblen Flüssigkeitskugel. Für $\beta = 0$ andererseits verschwindet der Druck $p$ und wird das Flüssigkeitsgewicht ausschließlich durch den Strahlungsdruck äquilibriert. Für $\beta > 1$ würde die Kugel durch Strahlung gesprengt. Damit Aufbau im Strahlungsgleichgewicht möglich ist, muß sein

$$\frac{3}{2}\,\varepsilon k = \varepsilon k_p < c\,G = 2000\ \text{cm}^4/\text{g sec}^2.$$

## Bb) Die Gaskugel.

16. Für die effektive und die Oberflächentemperatur gelten die Beziehungen $E_e = \dfrac{\varepsilon M}{R^2} = 2\,E_R$. Für endliche effektive Temperatur folgt auch endliche Oberflächentemperatur und da eine Gaskugel nicht mit endlicher Temperatur im Endlichen endigen kann, ergibt sich der Radius unserer Gaskugel unendlich. Ebenso folgt, daß auch die Masse unendlich sein muß. Daraus folgt: **Masse und Radius einer Gaskugel im Strahlungsgleichgewicht sind unendlich.** Würde einer polytropen Gaskugel $n < 5$, die mit endlicher Masse und endlichem Radius endigt, Strahlungsgleichgewicht aufgezwungen, so würde sie sich auflösen. Die Fixsterne können also nur unter stilisierten Verhältnissen als Gaskugeln im Gleichgewicht betrachtet werden.

17. Die Lösung der Gleichung (42) für variables $\varrho$ liefert sofort, bei Beseitigung der Singularität im Mittelpunkt:

$$E = \frac{1}{2}\,\varepsilon k \int_r^\infty \frac{m\varrho}{r^2}\,dr + E_\infty, \tag{49}$$

und aus der mechanischen Gleichgewichtsbedingung

$$dP = d(p + p_s) = -g\varrho\, dr = -\frac{Gm}{r^2}\varrho\, dr$$

folgt

$$P = G\int_r^\infty \frac{m\varrho}{r^2}\, dr + p_{s\infty} \tag{50}$$

und somit

$$E = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon k}{G}(P - p_{s\infty}) + E_\infty, \tag{51}$$

und führen wir wieder ein $p_s = \frac{4}{3}\frac{E}{c}$

$$p_s = (1-\beta)P + \beta p_{s\infty}, \quad \beta = 1 - \frac{2}{3}\frac{\varepsilon k}{cG}, \tag{52a}$$

$$p = \beta P - \beta p_{s\infty} \tag{52b}$$

so folgen daraus die Weggleichungen bei Strahlungsgleichgewicht:

$$P = \frac{1}{1-\beta}\frac{4s}{3c}[T^4 - \beta T_\infty^4] \tag{53}$$

und mit Hilfe der Zustandsgleichung

$$\varrho = \frac{\mu}{\Re}\cdot\frac{\beta}{1-\beta}\frac{4s}{3c}\frac{T^4 - T_\infty^4}{T}. \tag{54}$$

Das sind dieselben Gleichungen, die wir schon bei Behandlung des ebenen Problems gefunden; selbstverständlich, denn als charakteristische Gleichungen können sie nicht abhängen von der speziellen Natur eines Problems. Für die mechanische Gleichgewichtsbedingung ergibt sich wieder

$$\frac{dP}{\varrho} = -g\, dr = \frac{Gm}{r^2}\, dr = \frac{R}{\mu}\frac{1}{\beta}\frac{4\,T^4 dT}{T^4 - T_\infty^4}. \tag{55}$$

Die Gleichungen enthalten die vollständigen Lösungen des Problems, doch kann im Gegensatz zu $g = \text{const}$ (ebenes Problem) oder $\varrho = \text{const}$, die Gleichung (55) nicht mehr in geschlossener Form integriert werden. Zahlenwerte können nur durch mechanische Quadratur erhalten werden. Setzen wir wiederum $T_\infty = 0$, so ergibt sich sofort Aufbau nach einer Polytropen $n = 3$; also einer Gaskugel von endlicher Masse und endlichem Radius. Die Vernachlässigung der Oberflächentemperatur hat also die weittragende Konsequenz, daß Masse und Radius beide von Unendlich auf Endlich zurückgehen. Die Behandlung nach einer Polytropen $n = 3$ ist also nur zulässig in Tiefen, bis zu welchen sich der Einfluß der Oberflächenbedingung nicht mehr erstreckt, praktisch in Tiefen, für welche die Temperatur $T$

genügend groß gegen die effektive Temperatur $T_e$ ist. Geht man aber zur Polytropen $n = 3$ über, so sieht man unmittelbar, wenn man die Gleichungen (53), (54), (55) für $T_\infty = 0$ anschreibt:

**Alle für die polytrope Kugel $n = 3$ geltenden Beziehungen für $p$, $\varrho$ und $T$ gelten für das Innere der Gaskugel im Strahlungleichgewicht für $P$, $\varrho$ und $T$ unverändert, wenn lediglich die Gaskonstante $\Re$ durch den Wert $\Re/\beta$ ersetzt wird.**

**Nach dieser Regel können alle in den Gaskugeln durch mechanische Quadratur gewonnenen Zahlenwerte unmittelbar benutzt werden. Das so berechnete $P$ ist im Verhältnis $\beta : 1 - \beta$ in Gasdruck und Strahlungsdruck zu teilen.**

**Der angeführte Satz kann natürlich auch so aufgestellt werden:**

**Alle für eine Gaskugel vom Molekulargewicht $\mu$ geltenden Beziehungen für $p$, $\varrho$ und $T$ beim Aufbau nach der Polytropen $n = 3$ gelten unverändert in $P$, $\varrho$ und $T$ für eine Gaskugel vom Molekulargewicht $\beta\mu$ im Strahlungsgleichgewicht.**

**Durch die Werte im Mittelpunkt sind dann Masse und Radius dieser Gaskugel bestimmt.**

18. Wenn wir Gleichung (51) auf den Mittelpunkt eines Sternes anwenden, können wir $p_{s\infty}$ gegenüber $P_0$ vernachlässigen und erhalten

$$\frac{E_0}{E_\infty} = \frac{T_0^4}{T_\infty^4} = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon k}{G}\frac{P_0}{E_\infty} + 1. \qquad (56)$$

Wir versuchen den in Wirklichkeit vorliegenden Verhältnissen nahe zu kommen, indem wir die theoretische Kugel in geeigneter Weise durch eine Kugel von endlichen Abmessungen ersetzen; auf deren Inneres können wir dann die durch die Polytrope $n = 3$ folgenden Beziehungen anwenden. In der mit $\varrho = 0$ und $T_\infty$ endigenden Kugel gehen wir längs des Radius nach Innen, bis wir angenähert die optische Masse Eins durchschritten haben und zu einer endlichen Kugel $M$, $R$ gelangen, die nahezu durch die Temperatur $T_e = 1{,}18\, T_\infty$ ausgezeichnet ist. Außerhalb dieser Schicht liegt eine Gasmasse in außerordentlicher Verdünnung mit so geringen Temperaturgradienten, daß wir sie als isotherme Schicht ansehen und für den Strahlungsprozeß beseitigen können, da eine isotherme Schicht die schwarze Strahlung einer Unterlage gleicher Temperatur nicht ändert. Ihre Anwesenheit soll lediglich dazu dienen, die Kugel vom Radius $R$ mit endlicher Oberflächentemperatur zusammenzuhalten. Diese Oberflächentemperatur ändern wir nachträglich ab, daß $T_R$ gleich dem theoretischen $T_\infty$ wird. Durch diese Kugel vom Radius $R$, der eingeschlossenen Masse $M$ und der

Oberflächentemperatur $T_R = T_\infty$ denken wir uns für den Strahlungsprozeß die theoretische Kugel ersetzt. (Für diese Kugel ist

$$\frac{M}{R} = \lim_{r=\infty} \frac{m}{r}$$

der theoretischen Kugel.) Den Radius dieser Kugel betrachten wir mit derselben Annäherung als Sternradius, als wir den Sonnenradius durch der Radius der Photosphäre ersetzen. Ihre effektive Temperatur ersetzt die im theoretischen Falle vorliegende effektive Temperatur. Die zentralen Partien dieser Kugel können wir nach einer Polytropen $n = 3$ aufgebaut annehmen und entnehmen ihre Mittelpunktswerte unter Berücksichtigung der im vorigen Paragraphen gegebenen Regel den in den Gaskugeln, Kapitel VII, § 8 angegebenen entsprechenden Werten der Gaskugel $n = 3$ und erhalten

$$P_0 = \frac{p_0}{\beta} = 11{,}114\, G \frac{M^2}{R^4}, \tag{57a}$$

$$T_0 = 0{,}8562\, \frac{\beta \mu}{R}\, G \frac{M}{R}, \tag{57b}$$

$$\varrho_0 = 12{,}983\, \frac{M}{R^3}. \tag{57c}$$

Dieser Wert $P_0$ und $E_\infty = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon M}{R_2}$ in (56) eingesetzt, liefert

$$\frac{E_0}{E_R} = \frac{T_0^4}{T_R^4} = 11{,}114\, k \frac{M}{R^2}, \tag{58a}$$

$$\frac{E_0}{E_e} = \frac{T_0^4}{T_e^4} = 5{,}557\, k \frac{M}{R^2}, \tag{58b}$$

da wir die Additive 1 in Anbetracht der vorliegenden Größenordnung von $M$ und $R$ weglassen können. Dieselben Beziehungen ergaben sich im vorigen Paragraphen, nur mit den $n = 0$ (inkompressibel) entsprechenden Zahlenwerten, d. h. das Verhältnis der Mittelpunkts- zur effektiven (Oberflächen-) Temperatur einer Gaskugel im Strahlungsgleichgewicht ist unabhängig von den die Strahlung liefernden Energiequellen $\varepsilon$.

Eddington charakterisiert einen typischen Riesenstern durch $M = 1{,}5$ Sonnenmassen $= 2{,}91 \cdot 10^{33}$ g, und einem Radius

$$R = 7\,000\,000 \text{ km}.$$

Daraus folgt nach unserem Ansatz eine effektive Temperatur $T_e = 4280^0$, während Eddington sie zu $6500^0$ angibt. Für $\mu = 2{,}8$ ist (siehe

unten) $1-\beta = 0{,}174$ zu setzen. Dies liefert $k = 174$; während Eddington $k_p = \frac{2}{3}k$ zu 23 angibt. Wir finden

$$\frac{T_0}{T_R} = 1840; \quad \frac{T_0}{T_e} = 1550$$

und daraus $T_0 = 6\,610\,000$, also volle Übereinstimmung mit Eddington, der mit geringer Änderung der Konstanten der Gleichung (57) $6\,590\,000^0$ rechnet. Für einen Riesenstern mit sechs Sonnenmassen und einem Radius von $7 \cdot 10^7$ km würde sich $T_e = 1915^0$ ergeben; $1-\beta = 0{,}468$, also $k = 468$ und somit

$$\frac{T_0}{T_R} = 1060; \quad \frac{T_0}{T_e} = 892; \quad T_0 = 1\,340\,000^0.$$

Das gleiche $T_0$ ergibt sich selbstverständlich aus (57 b). Ersetzen wir in (58 a) $\frac{M}{R^2}$ durch $\frac{E_0}{\varepsilon}$, so folgt

$$\left.\begin{aligned} E_0 &= 5{,}557\,\frac{k}{\varepsilon}\,E_e^2, \\ T_0 &= \sqrt[4]{\frac{5{,}557\,k\,.\,s}{\varepsilon}}\,T_e^2 = 0{,}3147\,\sqrt[4]{k}\,T_e^2, \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

d. h. die Mittelpunktstemperatur ist proportional dem Quadrate der effektiven Temperatur und der vierten Wurzel aus $k$.

19. Um den Aufbau einer Gaskugel eindeutig feststellen zu können, müssen selbstverständlich die notwendigen Materialeigenschaften des aufbauenden Gases gegeben sein. Für den Aufbau der herkömmlichen polytropen Gaskugel genügt dazu die Angabe des Molekulargewichtes; für Strahlungsgleichgewicht aber müssen dazu zwei weitere Materialkonstanten $k$ und $\varepsilon$ gegeben sein, die sich durch Laboratoriumsexperimente nicht ermitteln lassen. Aus dem Verhalten der Riesensterne konnten wir für diese $\varepsilon = \text{const} = 3$ Erg/g sec bestimmen. An Stelle von $k$ führten wir mit Eddington einen zur Rechnung bequemeren Ausdruck

$$1-\beta = \frac{2}{3}\,\frac{k\varepsilon}{cG}; \quad k = \frac{3}{2}\,k_p = \frac{3000\,(1-\beta)}{\varepsilon} \tag{60}$$

ein. Nun folgt aus (51), da wir für den Mittelpunkt die Oberflächenwerte gleich Null setzen können:

$$E_0 = \varepsilon T_0^4 = \frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon k}{G}\,P_0 = \frac{3}{4}\,c\,(1-\beta)\,.\,P_0.$$

Tabelle 1 (zu Seite 179).

| | $B_0$ | $B_5$ | $A_0$ | $A_5$ | $F_0$ | $F_5$ | $G_0$ | $G_5$ | $K_0$ | $K_5$ | $M_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_e$ . . . | 30 000 | 18 000 | 12 000 | 9000 | 7850 | 6930 | 6000 | 5200 | 4570 | 3840 | 3580 |
| $\left(\frac{T_e}{3580}\right)^4$ . | 4930 | 639 | 126 | 40 | 29 | 14 | 7,9 | 4,45 | 2,65 | 1,32 | 1 |
| $R$ cm . . | $1{,}16.10^{10}$ | $3{,}24.10^{10}$ | $7{,}28.10^{10}$ | $1{,}30.10^{11}$ | $1{,}70.10^{11}$ | $2{,}18.10^{11}$ | $2{,}91.10^{11}$ | $3{,}88.10^{11}$ | $5{,}02.10^{11}$ | $7{,}11.10^{11}$ | $8{,}18.10^{11}$ |
| $\bar{\varrho}$ g/cm$^3$ . | 293 | 13,7 | 1,20 | $2{,}14.10^{-1}$ | $9{,}45.10^{-2}$ | $4{,}45.10^{-2}$ | $1{,}88.10^{-2}$ | $7{,}95.10^{-3}$ | $3{,}66.10^{-3}$ | $1{,}29.10^{-3}$ | $8{,}48.10^{-4}$ |

Tabelle 2 (zu Seite 180).

| | | $A_0$ | $A_5$ | $F_0$ | $F_5$ | $G_0$ | $G_5$ | $K_0$—$K_3$ | $K_4$—$K_7$ | $M$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_e$ . . . . . | | 12 000 | 9000 | 7850 | 6930 | 6000 | 5200 | 4300 | 3900 | 3580 |
| Riesensterne | m . . . . . | 0,2 | 0,2 | 3,5 | 3,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,7 | 0,2 |
| | $R$ cm . . . . | $6{,}31.10^{11}$ | $1{,}12.10^{11}$ | $6{,}74.10^{10}$ | $8{,}65.10^{10}$ | $5{,}03.10^{11}$ | $6{,}70.10^{11}$ | $9{,}80.10^{11}$ | $1{,}09.10^{12}$ | $1{,}62.10^{12}$ |
| | $\bar{\varrho}$ g/cm$^3$ . . . | 1,85 | $3{,}28.10^{-1}$ | 1,52 | $7{,}16.10^{-1}$ | $3{,}63.10^{-3}$ | $1{,}54.10^{-3}$ | $4{,}93.10^{-4}$ | $3{,}61.10^{-4}$ | $1{,}13.10^{-4}$ |
| Zwergsterne | m . . . . . | — | — | — | — | 5,5 | 5,5 | 6,2 | 7,0 | 10,5 |
| | $R$ cm . . . . | — | — | — | — | $5{,}03.10^{10}$ | $6{,}70.10^{10}$ | $7{,}10.10^{10}$ | $5{,}97.10^{10}$ | $1{,}41.10^{10}$ |
| | $\bar{\varrho}$ g/cm$^3$ . . . | — | — | — | — | 3,63 | 1,54 | 1,29 | 2,17 | 164 |

Tabelle 3 (zu Seite 203).

| | $1-\beta$ | | $\frac{1-\beta}{\beta}$ | | $k_p$ | | | $1-\beta$ | | $\frac{1-\beta}{\beta}$ | | $k_p$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu =$ | 2,8 | 4 | 2,8 | 4 | 2,8 | 4 | $\mu =$ | 2,8 | 4 | 2,8 | 4 | 2,8 | 4 |
| $M/M_{\text{Sonne}} = 0{,}5$ . . | 0,036 | 0,106 | 0,037 | 0,118 | 24,0 | 70,7 | $M/M_{\text{Sonne}} = 9$ . . . | 0,561 | 0,667 | 1,28 | 2,00 | 374 | 445 |
| 1 . . . | 0,106 | 0,232 | 0,118 | 0,302 | 70,7 | 155 | 13. . . | 0,615 | 0,717 | 1,60 | 2,53 | 410 | 478 |
| 4,5 . . | 0,409 | 0,561 | 0,692 | 1,28 | 272 | 374 | | | | | | lim. = 666 | |

Tabelle 4 (zu Seite 205).

| $\mu = 2{,}8$ | Mit Strahlungsdruck | | | | | | Ohne Strahlungsdruck | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $1-\beta$ | $P_0$ | $p_0$ | $p_{s0}$ | $T_0$ | $\varrho_0$ | $p_0$ | $T_0$ | $\varrho_0$ |
| $M/M_{\text{Sonne}} = 1{,}5$ . . . . | 0,174 | $2{,}610.10^{13}$ | $2{,}150.10^{13}$ | $0{,}415.10^{13}$ | $6{,}612.10^6$ | 0,1101 | $2{,}610.10^{13}$ | $8{,}005.10^6$ | 0,1101 |
| $R = 7.10^{11}$ cm . . . . | | | | | | | | | |
| $\bar{\varrho} = 0{,}002\,02$ g/cm$^3$ . . | | | | | | | | | |
| $T_e = 4280$ . . . . . | | | | | | | | | |
| $M/M_{\text{Sonne}} = 6$. . . . . | 0,468 | $4{,}177.10^{10}$ | $2{,}222.10^{10}$ | $1{,}955.10^{10}$ | $1{,}704.10^6$ | 0,0004405 | $4{,}177.10^{10}$ | $3{,}203.10^6$ | 0,0004405 |
| $R = 7.10^{12}$ cm . . . . | | | | | | | | | |
| $\bar{\varrho} = 0{,}000\,008\,08$ g/cm$^3$. | | | | | | | | | |
| $T_e = 1910$ . . . . . | | | | | | | | | |

Die Mittelpunktswerte $T_0$ und $P_0$ sind aber außerdem durch die Gleichungen (57) gegeben. Daraus folgt durch einfache Rechnung

$$\frac{1-\beta}{\beta^4} = 0{,}002\,675 \left(\frac{\mu}{\Re}\right)^4 \left(\frac{M}{M_{\text{Sonne}}}\right)^2. \qquad (61)$$

Diese überraschende Gleichung ist von Eddington gegeben und wohl das wichtigste Resultat seiner Untersuchungen. Abweichend von ihm aber interpretieren wir sie dahin: Sind das Molekulargewicht und die Materialkonstanten $\varepsilon$ und $k$ (also $\beta$) gegeben, so ist die Masse der im Strahlungsgleichgewicht möglichen Riesensterne unabhängig von ihrem Radius (Spektralklasse!) eindeutig bestimmt. Alle Riesensterne, im Strahlungsgleichgewicht und aus gleichem Material aufgebaut, müssen von gleicher Masse sein.

Die überraschende Tatsache, daß sich alle ermittelbaren Sternmassen von gleicher Größenordnung ergeben, findet damit für die Riesensterne ihre theoretische Begründung.

Eddington interpretiert die Gleichung (61) auf andere Weise wie folgt. Für jede Sternmasse wird ihr gemäß das für ein gegebenes Molekulargewicht zukommende $\beta$ berechnet. Angesichts der hohen Temperatur werden wir es im Innern der Sterne mit hoch ionisierten Gasen zu tun haben und wir stimmen mit ihm überein, daß für das Molekulargewicht etwa der Wert 3 bis 4 anzusetzen ist. Wir haben aber zu bedenken, daß der gewählte Wert von $\mu$ in vierter Potenz in die Rechnung eingeht. In Tabelle 3 sind für einige Sternmassen die so berechneten Werte für $1-\beta$ und $\frac{1-\beta}{\beta}$ angegeben.

Wir sehen, daß für steigende $M$ bald $\frac{1-\beta}{\beta}$ den Wert 1 übersteigt, d. h., daß bald der Strahlungsdruck den Gasdruck übersteigt. Dann wird aber auch das aufgebaute Gebilde wahrscheinlich an Stabilität verlieren und wird somit die Sternmasse nach oben begrenzt sein müssen. Allein diese Betrachtungsweise scheint mir nicht konsequent zu sein. Wird bei der Untersuchung des Aufbaues eines einzelnen Sternes, wie es geschieht, während der Integration $k$ und $\varepsilon$ (oder doch das Produkt $\varepsilon k$) als konstant angenommen, also unabhängig von der gewaltigen Druck- und Temperaturänderung längs des Radius, so müssen konsequenterweise dieselben Werte für $k$ und $\varepsilon$ auch für andere Sterne aus gleichem Materiale, also als Materialkonstante angesetzt werden. Andererseits wäre schwer einzusehen, wie $k$ und $\varepsilon$ bei Übergang zu anderen Sternen durch die Masse, un-

beeinflußt von deren Radius, also auch den auftretenden Temperaturen, bei gleichem $\mu$, allein bestimmt wird. Während aber Eddington die ihm unerwartet kommende Konstanz von $k$ schließlich zuläßt, sucht er sich von dem ihm unbequemeren $\varepsilon$ frei zu machen, indem er es durch die scheinbar elastischere Hilfsgröße $\beta$ ersetzt. Damit werden aber diese Schwierigkeiten nur umgangen und die Einführung einer anderen Hilfsgröße $\eta$, von der unten in § 23 noch die Rede sein wird, ist nur dazu angetan, den Sachverhalt zu verschleiern.

Für $\varepsilon$ konnten wir mit genügender Genauigkeit den Wert 3 feststellen. Könnten wir $k_p$ etwa durch Laboratoriumsversuche ermitteln, so ließe sich die theoretische Sternmasse $M$ berechnen. Da wir aber über kein direktes Hilfsmittel zur Bestimmung von $k_p$ verfügen, müssen wir umgekehrt durch Annahmen von $M$ die daraus folgenden Werte von $k$ feststellen. Diese Werte von $k_p = \frac{2}{3}k$ sind in Tabelle 3 angeführt, einfach zu berechnen aus der Beziehung

$$k_p = \frac{c\,G}{\varepsilon}(1-\beta) = \frac{2000}{\varepsilon}(1-\beta) = 666\,(1-\beta). \qquad (62)$$

Der größte mögliche Wert von $k$ ergibt sich zu 666. Zur physikalischen Deutung von $k$ sei daran erinnert, daß Strahlung auf $1/e$ ihres Wertes herabgesetzt wird, wie sie eine Gassäule von $1/k$ g/cm² durchsetzt; für $k = 100$ von 0,01 g/cm². Dies entspricht einer Luftsäule bei 0° und 760 mm Hg von 7,7 cm Länge. Schwarze Strahlung von der Temperatur 10° hat ihr $\lambda_{max.}$ bei 29 Å.

Durch den Ansatz $k$ und $\varepsilon$ = const kommt, da $M$ = const folgt, der Stern wohl in den horizontal liegenden Streifen des Russelschen Diagramms zu liegen, da aber der Radius unbestimmt bleibt, auch unbestimmt an welcher Abszisse, welcher Spektralklasse. Auch kann mit zunehmendem Altern der Bildpunkt nicht wandern, solange, wie angenommen, die ausgesandte Strahlung vollständig durch die Energiequellen $\varepsilon$ gedeckt wird. Um ein Wandern nach heißerer Spektralklasse zu erhalten, genügt es anzunehmen, daß diese Quellen zur Deckung nicht vollständig genügen, so daß noch geringe Kontraktion nach Helmholtz beigezogen werden muß. Die Geschwindigkeit der Wanderung läßt sich so willkürlich abstimmen.

20. Vollständig unaufgeklärt bleibt die Ursache, aus welcher der Stern bei dieser Wanderung bei einer bestimmten Spektralklasse, etwa $F$, in den schiefliegenden Streifen der Zwergsterne umbiegt. Der physikalischen Behandlung der Zwergsterne stehen wir noch vollkommen hilflos gegenüber; in Anbetracht der größeren Dichten, die van der Waalssche Zustandsgleichung statt diejenige der voll-

kommenen Gase zu benutzen, beseitigt die vorhandenen Schwierigkeiten nicht im geringsten. Denn der fundamentale Unterschied der Riesen- und Zwergsterne besteht darin, daß bei letzteren bei gleicher Masse die ausgesandte Strahlung mit der Spektralklasse sich ändert, und damit die Größe $\varepsilon$, die pro Gramm entwickelte Strahlung. Von Wert $\varepsilon = 3$ der Riesensterne ist $\varepsilon$ bei der Sonne bereits auf 0,16 gesunken, um für die Spektralklasse von der absoluten Helligkeit 10,5 auf $^1/_{10000}$ des Wertes bei den Riesensternen gleicher Klasse und der Helligkeit 0,2 abzunehmen. Bei der Frage nach der Natur dieser Energiequellen wird man in erster Linie an radioaktive Prozesse denken. Leider scheinen diese nicht von der erforderlichen Ergiebigkeit zu sein. Denn Uran im Gleichgewicht mit seinen Abbauprodukten würde pro g/sec $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cal entwickeln, also beinahe denselben Wert, der zur Deckung der Sonnenstrahlung nötig ist. Allein eine Sonne aus Uran ist ausgeschlossen und für die Strahlung der Riesensterne sind etwa 20fache Beträge erforderlich. Man könnte an eine Beschleunigung des Zerfalles durch hohe Temperaturen denken, aber nach unseren heutigen Ansichten sind die radioaktiven Prozesse selbst gegenüber Temperatursteigerungen bis $10^6$ bis $10^7$ Grad, wie sie zu erwarten sind, unempfindlich. Eine radikale Aushilfe aus diesen Schwierigkeiten würde eine Hypothese von Nernst[1]) bieten, wonach in den jungen Riesensternen noch ungleich radioaktivere Elemente als die uns bekannten vorhanden sind, die in den alternden Zwergsternen immer mehr aufgebraucht werden und deshalb auf der zu alten Erde verschwunden sind. Allein zu so kühner Annahme wird man sich vermutlich, ehe weiteres Beweismaterial vorliegt, nur schwer entschließen können. Auch wäre sie wahrscheinlich widerlegt, wenn sich Beobachtungen bestätigen, wonach bei Bildung eines Doppelsternes die weniger massige Komponente bald den Charakter eines Zwergsternes annimmt.

21. In der Tabelle 4 sind die Mittelpunktswerte der Temperatur, Dichte und Druck ($10^6$ Dyn/cm$^2$ = 1 Atm.) für den typischen Riesenstern Eddingtons, sowie einen anders dimensionierten Riesenstern, nach der Polytropen $n = 3$ angegeben, und zwar mit und ohne Berücksichtigung des Strahlungsdruckes.

Es zeigt sich, daß die Mittelpunktswerte durch Einführung des Strahlungsdruckes nur um sehr geringe Beträge geändert werden, um Beträge, welche gegen die absoluten Beträge überhaupt nicht in Betracht kommen. Eine gewöhnliche Polytrope $n = 3$, die nur mit

[1]) Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neuen Forschung. Berlin 1921.

dem Gasdruck rechnet, würde somit den Aufbau der Hauptmasse des Sternes in großer Annäherung so ergeben, wie unter Behandlung des Strahlungsgleichgewichtes. Dazu kommt, daß diese Mittelpunktswerte, die weit jenseits unserer physikalischen Erfahrung liegen, meines Erachtens nur die Bedeutung von Konstanten haben, mit deren Hilfe man die Verhältnisse in den äußeren der Beobachtung zugänglichen Schichten, bequemer darstellen kann. Allein gerade in diesen Schichten versagt die Eddingtonsche Strahlungstheorie infolge ihrer vereinfachten Oberflächenbedingung $T_R = 0$. Man könnte deshalb zu der Ansicht verleitet werden, es sei in der Eddingtonschen Theorie kein nennenswerter Fortschritt zu erblicken. Doch sehr mit Unrecht. Ihr großer Wert beruht in folgenden Punkten:

1. Die Auffassung eines Sternes als die herkömmlich polytrope Gaskugel läßt die Klasse $n$ der Polytropen vollständig unbestimmt. Man könnte leicht zum Schlusse kommen, es sei die Adiabate einatomiger Gase, $n = 1{,}5$, zu benutzen. Eddington zeigt, daß nach der Polytropen $n = 3$ gebaut werden muß.

2. Die Eddingtonsche Theorie ist entwickelt unter Annahme von Energiequellen, die wir notwendig brauchen, um die Konstanz der Stern-(Sonnen-)strahlung aufrecht zu halten.

3. Die Eddingtonsche Theorie führt zu dem überraschenden, fundamentalen Ergebnis, daß bei gegebenem aufbauenden Material nicht, wie nach den herkömmlichen Polytropen, Masse und Radius willkürlich bleiben, sondern (bei gegebenem $k$, $\varepsilon$ und $\mu$) nur der Radius (Spektralklasse), während die Masse eindeutig festgelegt ist.

4. Da bei zunehmender Masse ($k$, $\varepsilon$ und $\mu$ gegeben) der Lichtdruck gegenüber dem Gasdruck zunimmt, ergibt sich, daß nur solches Aufbaumaterial verwendet wird, welches zu große Sternmassen ausschließt.

5. Das Produkt der Materialkonstanten $k$ und $\varepsilon$ kann den Wert $2000\,\mathrm{cm^4/g\,sec^3}$ nicht übersteigen.

22. Von größtem Interesse ist selbstverständlich der Aufbau der äußersten, der allein der Beobachtung zugänglichen Schichten bei Strahlungsgleichgewicht, für welche die vereinfachende Annahme $T_r = 0$, also der Polytrope 3, nicht mehr zulässig ist. Man kann hier mit genügender Genauigkeit so verfahren, daß man in Anbetracht der großen Radien die Sternatmosphäre eben ansetzt und ein ebenes Problem, wie oben unter A) entwickelt, behandelt. In diesem Paragraphen soll ein weiteres Verfahren angegeben werden, in welchem die Energiequellen $\varepsilon$ auch in der Atmosphäre nicht vernachlässigt

werden und aus der auch hervorgeht, welche $p$-, $T$- und $\varrho$-Werte man im ersten Verfahren für das Ausgangsniveau einzusetzen hat. Die Gleichungen (51) bis (53) werden angesetzt für die Schicht, in welcher die effektive Temperatur $T_e^4 = 2\,T_\infty^4$ herrscht. Dann ergeben sich, wenn wir noch $a = \frac{4s}{c} = 7{,}06 \cdot 10^{-15}$ Erg/cm³ einführen:

$$\left.\begin{aligned} p_{se} &= \frac{a}{3} T_e^4, \\ p_e &= \frac{\beta}{(1-\beta)} \frac{a}{3} \cdot \frac{1}{2} T_e^4, \\ P_e &= \frac{2-\beta}{2\,(1-\beta)} \cdot \frac{a}{3} T_e^4, \\ \varrho_e &= \frac{\beta}{1-\beta} \frac{\mu}{R} \frac{a}{3} \cdot \frac{1}{2} T_e^3, \\ \left(\frac{dP}{\varrho}\right) &= -g_e\,dr = \frac{1}{\beta} \frac{R}{\mu} 8\,dT. \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Betrachten wir speziell den Eddingtonschen Riesenstern $M = 1{,}5$ Sonnenmassen, $R = 7\,000\,000$ km, $\varepsilon = 3$, $1-\beta = 0{,}174$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} T_e &= 4283^0, \\ p_{se} &= 0{,}792\ \text{Dyn/cm}^2, \\ p_e &= 1{,}880\ \text{Dyn/cm}^2, \\ P_e &= 2{,}672\ \text{Dyn/cm}^2, \\ \varrho_e &= 1{,}483 \cdot 10^{-11}\ \text{g/cm}^3. \end{aligned}$$

Der außerordentlich geringe Wert, der sich für die Dichte ergibt, zeigt, daß die ausgesandte Strahlung nicht von dieser Schicht ausgeht. Die effektive Temperatur ist eben ein Charakteristikum der Strahlung, nicht einer Schicht. Wir können für diese Schicht ferner leicht bilden:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{P}\right)_e &= \frac{4}{1-\frac{\beta}{2}} \left(\frac{dT}{T}\right)_e, \\ \left(\frac{dp}{p}\right)_e &= 8\left(\frac{dT}{T}\right)_e, \\ \left(\frac{dp_s}{p_s}\right)_e &= 4\left(\frac{dT}{T}\right)_e, \\ \left(\frac{d\varrho}{\varrho}\right)_e &= \frac{7}{2}\left(\frac{dT}{T}\right)_e. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Für den Ansatz $T_\infty = 0$ würde sich

$$\left(\frac{d\varrho}{\varrho}\right)_e = 3\left(\frac{dT}{T}\right)_e \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp}{p}\right)_e = 4\left(\frac{dT}{T}\right)_e = \left(\frac{dP}{P}\right)_e$$

ergeben. Zur Berechnung der rechten Seiten ersetzen wir, wie oben angegeben, die $\infty$-Gaskugel durch die Kugel $M$, $P$ und erhalten, da wir genügend genau setzen können,

$$g_e = G\frac{M}{R^2} = \frac{G}{\varepsilon} s T_e^4,$$

in (55) eingesetzt:

$$\left(\frac{dT}{T}\right)_e = -\frac{\beta}{8}\cdot\frac{\mu}{R}\cdot\frac{G\cdot s}{\varepsilon} T_e^3 = -\beta\,.\,4{,}96\,.\,10^{-21} T_e^3.$$

Damit ist der Wert von $\left(\frac{dP}{P}\right)_e$, $\left(\frac{dp}{p}\right)_e$ und $\left(\frac{d\varrho}{\varrho}\right)_e$ dargestellt. Für den vorhin angeführten Riesenstern ergeben sich

$$\left(\frac{dT}{T}\right)_e = -3{,}218\,.\,10^{-10}\,dr, \quad \left(\frac{d\varrho}{\varrho}\right)_e = -1{,}126\,.\,10^{-9}\,dr,$$

$$\left(\frac{dp}{p}\right)_e = -2{,}574\,.\,10^{-9}\,dr, \quad \left(\frac{dp_s}{p_s}\right) = -1{,}287\,.\,10^{-9}\,dr,$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right)_e = -2{,}180\,.\,10^{-9}\,dr.$$

Der Temperaturgradient beträgt in dieser Schicht nur 0,138°/km, um nach außen auf unendlich kleine Werte abzunehmen, da bis $r = \infty$ die Temperatur nur um 15 Proz. abnimmt. Diese große Annäherung an Isothermie gestattete für den Strahlungsprozeß die äußeren Schichten abzutragen. Nach diesen Beziehungen kann der Aufbau nach Innen zu schrittweise berechnet werden, wobei für jeden weiteren Schritt der zunehmende Wert von $g$ neu berechnet werden muß. Ist die Temperatur genügend hoch gegen $T_e$ angestiegen, so kann zur Polytrope $n = 3$ übergegangen werden. Der maximale Temperaturgradient 1,83°/km findet sich bei $r = 1{,}53\,.\,10^6$ km. Die Erscheinung, daß auf der Sonne trotz stetiger Gradienten durch den kleinen Gesichtswinkel ein scharfer Rand der Photosphäre vorgetäuscht wird, wiederholt sich an den Fixsternen in ungleich verstärktem Maße.

23. Die Eddingtonsche Theorie ergibt, indem sie durch die Grenzbedingung $T_\infty = 0$ auf Strahlungsgleichgewicht der äußeren Schichten verzichtet, wie dargetan, Aufbau der Hauptmasse des Sternes nach einer Polytrope $n = 3$. Dies Hauptergebnis kann, wie ich in meinem Leipziger Vortrage betonte, ungleich einfacher abgeleitet werden, wenn auf Strahlungsgleichgewicht überhaupt nicht eingegangen wird. Tatsächlich ist nach diesem Verfahren auch Eddington vorgegangen. Die Bedingung mechanischen Gleichgewichts lautete:

$$dP = d(p + p_s) = d\left(p + \frac{a}{3}T^4\right) = -g\varrho\,dr. \qquad (a)$$

Ein möglicher Aufbau ist offenbar sofort gegeben, wenn $P \sim p_s$, also $\sim T^4$ gemacht werden kann. Wir setzen die Energiequellen proportional der Masse, pro Masseneinheit $4\pi\varepsilon$. Dann dringt aus der Kugel vom Radius $r$ und der Masse $m$ die Strahlung $l = \frac{4\pi\varepsilon m}{4\pi r^2} = \frac{\varepsilon m}{r^2}$. Die Fundamentalgleichung eines jeden Strahlungsvorganges liefert sofort:

$$l = -\frac{3}{2}\frac{c}{k\varrho}\frac{dp_s}{dr} = \frac{\varepsilon m}{r^2} = \frac{\varepsilon}{G}g = -\frac{\varepsilon}{G}\frac{1}{\varrho}\frac{dP}{dr}, \tag{b}$$

und daraus

$$\frac{dp_s}{dP} = \frac{2}{3}\frac{k}{c}\frac{\varepsilon}{G} = \text{const} = 1-\beta, \tag{c}$$

und schließlich

$$p_s = (1-\beta)P + \text{const}. \tag{d}$$

Die Konstante ist geeignet zu bestimmen. Soll Strahlungsgleichgewicht hervorgehen, so muß, wie oben, die Konstante gleich $p_{s\,\infty}$ gesetzt werden. Wird auf Strahlungsgleichgewicht aber verzichtet, so liefert jeder andere Wert derselben auch einen möglichen Aufbau, und unter Verzicht auf Strahlungsgleichgewicht wird man selbstverständlich den Wert der Konstanten wählen, der die einfachsten Verhältnisse schafft, das ist der Wert Null, der zur Polytropen $n = 3$ führt. Strahlungsgleichgewicht ergibt sich also nicht schon durch die Gleichung (b), die Eddington, irreführend, als Fundamentalgleichung des Strahlungsgleichgewichtes bezeichnet, sondern erst durch die Wahl der Integrationskonstanten. Dies ergibt sich in völliger Klarheit aus der Differentialgleichung des Strahlungsgleichgewichtes

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2}{2}\frac{3c}{k\varrho}\frac{dp_s}{dr}\right) + \varepsilon' = 0,$$

deren erstes Integral selbstverständlich von derselben Form ist wie die Fundamentalgleichung eines jeden Strahlungsvorganges

$$\frac{3c}{2k\varrho}\frac{dp_s}{ds} = f(r) = \frac{2}{k\varrho}\frac{dE}{dr}, \tag{e}$$

$f(r)$ bedingt durch die Anordnung und Ergiebigkeit der Energiequellen, die ihrerseits noch von Dichte und Temperatur abhängen können. Jede beliebige Anordnung der Quellen führt demnach zu einem stationären Zustande, der aber erst durch eine mögliche Oberflächenbedingung eindeutig festgelegt wird. Für Strahlungsgleichgewicht eines Sternes lautet sie nicht $E_{\text{Oberfl.}} = 0$, sondern $E_{\text{Oberfl.}} = \frac{1}{2}E_c$. Die auf den ersten Anschein überraschende Tatsache,

daß jede beliebige Anordnung der Quellen zu einem stationären Zustande führen kann, wird zu einer Trivialität, wenn man sich an den entsprechenden Satz der Elektrostatik erinnert, wonach bei beliebiger Verteilung der elektrischen Massen ein Feld bedingt ist, das durch die Randbedingungen eindeutig wird. Bezeichnet man mit $dm = k\varrho\, dm$ die optische Masse, so läßt sich die Differentialgleichung des Strahlungsgleichgewichtes als Seitenstück zur Laplace-Poissonschen Gleichung in der Form

$$\Delta E + 4\pi\varepsilon = 0$$

anschreiben. Daraus lassen sich durch Analogieschluß manche Strahlungsfelder überblicken. Ist z. B. das Innere einer Kugel bis zum Radius $r$ frei von Strahlungsquellen, die nur weiter außen ganz beliebig, nur in konzentrischer Schichtung vorhanden sein sollen, so läßt sich sofort schließen, daß bei Strahlungsgleichgewicht im Innenraum Isothermie herrschen muß.

Dies eben geschilderte Eddingtonsche Verfahren, zur Polytropen $n = 3$ zu gelangen, ist so anschaulich und elegant, daß ich vorgeschlagen habe, bei der Entwicklung auf den Begriff des Strahlungsgleichgewichtes zu verzichten und die Eddingtonschen Sterne einfach zu definieren durch die Annahme, daß ihre Strahlung durch Energiequellen, die der Masse proportional sind, gedeckt wird. Sie unterscheiden sich von den herkömmlichen polytropen Gaskugeln dadurch, daß auch der Strahlungsdruck als tragendes Prinzip eingeführt ist. Gerade die einleitenden Ausführungen Eddingtons über Strahlungsgleichgewicht bereiten meinen Erfahrungen nach dem Verständnis und Eindringen in seine Arbeiten das Haupthindernis. Für die äußeren Schichten gelten sie auch bei Eddington nicht und für die Hauptmasse braucht man sie nicht.

Auf sehr interessante Weise hat Eddington gezeigt, daß die seiner Entwicklung zugrunde liegende Gleichung (b) $l = \frac{\varepsilon m}{r^2}$, die erhalten wurde durch Annahme lediglich der Masse proportionaler Quellen, auch unter allgemeinerem Ansatze gewonnen werden kann. Es werden konzentrische Schichtung beibehalten, die Energiequellen pro Masseneinheit wieder $= 4\pi\varepsilon$ gesetzt, wobei aber $\varepsilon$ von weiteren Parametern, etwa Druck, Dichte, Abstand, vom Mittelpunkt abhängen kann. Dann wird

$$l = \frac{4\pi \int_0^r \varepsilon\, dm}{4\pi r^2} = \frac{\overline{\varepsilon}\, m}{r^2}, \qquad (b')$$

wobei $\bar{\varepsilon}$ den Mittelwert von $\varepsilon$ bis zum Radius $r$ bedeutet. Dies $\bar{\varepsilon}$ ist dem Eddingtonschen $\eta$ proportional und die oben gegebene Ableitung gilt offenbar auch unter der Bedingung, daß an Stelle von $\varepsilon$ jetzt $\bar{\varepsilon}$ konstant, unabhängig vom Radius ist. „Man nehme z. B. an, der Betrag der Energieerzeugung sei proportional der Temperatur. Die Grenzen der Temperatur mögen z. B. zwischen 5000° und 5000000° liegen; ihnen entsprechen dann Werte von $\varepsilon$ im Verhältnis 1 : 1000. Auf den ersten Blick scheint es absurd, anzunehmen, daß $\varepsilon$ noch als eine Konstante in einem solchen Falle genommen werden kann. Aber ich werde später zeigen, daß mit dieser Gesetzmäßigkeit $\eta$ nur von 1 an der Oberfläche bis auf den Wert 1,7 im Zentrum anwächst und es ist klar, daß nicht viel dadurch verfälscht werden kann, daß wir $\eta$ noch als Konstante betrachten.“ [$\eta \sim \bar{\varepsilon}$; und die Mittelpunktstemperatur einer Gaskugel $n = 3$ ist das 1,7fache ihrer mittleren Temperatur.] Über das Maß dieser Fälschung geben die Ausführungen des nächsten Paragraphen Auskunft.

24. Wir haben oben ermittelt, daß beliebig verteilte Energiequellen von beliebiger, konstanter Ergiebigkeit bei geeigneter Grenzbedingung Strahlungsgleichgewicht zur Folge haben. Untersuchungen über den Einfluß allgemeinerer Annahmen über die Natur dieser Quellen bei konzentrischer Schichtung sind zuerst in einer umfassenden Arbeit von F. Kohlschütter (l. c.), die in erster Linie die Einführung der van der Waalsschen Zustandsgleichung bezweckt, aufgenommen und angenäherte Lösungen gegeben worden für den Fall, daß die von der Masseneinheit gelieferte Energie einer Potenz der Temperatur, $T^\nu$, proportional ist. Sein Resultat ergibt sich einfach wie folgt. Befreien wir uns durch geeignete Maßeinheiten von allen Konstanten, so können wir die Differentialgleichung des Strahlungsgleichgewichtes anschreiben

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2}{\varrho}\frac{dE}{dr}\right) + r^2 T^\nu \varrho = 0; \quad E \sim T^4. \tag{a}$$

Wir nehmen an, der Aufbau soll nach einer Polytropen $n$ erfolgen, so daß wir anzusetzen haben $P \sim T^{n+1}$. Strahlungsgleichgewicht ist dann freilich erst in Tiefen vorhanden, in welchen sich der Einfluß der für polytropen Bau charakteristischen, mit Strahlungsgleichgewicht unverträglichen Oberflächentemperatur von 0° nicht mehr bemerkbar macht. Da außerdem $P = p + p_s = p + \frac{a}{3} T^4$, ist eine Polytrope $n \neq 3$ nur möglich, wenn der Gasdruck den Strahlungsdruck stark genug überwiegt. Da wir allgemein haben

$$\frac{p}{p_s} = \frac{R}{\mu}\frac{3}{a}\frac{\varrho}{T^3} = 10^{23}\frac{\varrho}{T^3},$$

ist diese Bedingung im Innern dichter, nicht allzu heißer Sterne erfüllt. Für eine Polytrope $n$ ist aber $\varrho \sim T^n$. Dies in (a) eingesetzt, ergibt nach leichter Umformung

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{dT}{dr}\left[\frac{2}{r} + (3-n)\frac{1}{T}\frac{dT}{dr}\right] + \frac{1}{4}T^{\nu-3+n+n} = 0. \qquad \text{(b)}$$

Setzen wir $\nu$ wie bisher $= 0$, so erhalten wir mit $n = 3$ die bekannte Differentialgleichung der Polytrope $n = 3$. Für $n \neq 3$ können wir in den zentralen Partien das zweite Glied der Klammer gegen $2/r$ vernachlässigen; und wir erhalten die Differentialgleichung einer Polytropen $n$, wenn wir setzen

$$n = 3 - \nu. \qquad (65)$$

Dies ist die von Kohlschütter angegebene Bedingung. Setzen wir also $\varepsilon = \varepsilon_0 T^\nu \varrho$, so werden wir auf eine Polytrope $n = 3 - \nu$ geführt, z. B.

| $\nu =$ | $n =$ | $\nu =$ | $n =$ |
|---|---|---|---|
| 3 | 0 | 0 | 3 |
| 2 | 1 | − 1 | 4 |
| 3/2 | 3/2 | − 2 | 5 |
| 1 | 2 | − ∞ | ∞ |
| 1/2 | 5/2 | | |

Für $T^3$ ergibt sich konstante Dichte; Temperatur und Druck nehmen längs des Radius so ab, daß die Dichte konstant bleibt. $\nu = 2$, $n = 1$ ergibt ebenfalls einen Aufbau, der sich in geschlossener Form integrieren läßt. Für $\nu = \frac{3}{2}$ bzw. $\frac{1}{2}$ folgt $n = \frac{3}{2}$ bzw. $\frac{5}{2}$, also die Isotrope ein- bzw. zweiatomiger Gase. Der Fall $n = 5$ für $1/T^2$ läßt sich ebenfalls geschlossen integrieren. Für $\nu = -\infty$, also Verschwinden der Energiequellen, ergibt sich die notwendige Folgerung $n = \infty$ der Isothermie. Obwohl sich diese Beziehungen, mit Ausnahme des Falles $n = 3$, auf sehr zentrale Teile der Kugel beschränken, zeigen sie doch auf sehr instruktive Weise den Einfluß der Ergiebigkeit der Quellen. Sie beleuchten auch die am Ende des vorigen Paragraphen erwähnte Bemerkung, daß durch den Ansatz $\varepsilon \sim T$ nicht viel verfälscht wird, wenn $\bar{\varepsilon}$ als eine Konstante betrachtet wird. Es ergibt sich in den zentralen Partien eine Polytrope $n = 2$ an Stelle von $n = 3$.

25. Das Rotationsmoment $F = \omega \int_0^\infty r^2\, dm$ einer Gaskugel, $\omega$ die Winkelgeschwindigkeit, ergibt sich für Aufbau nach einer Polytropen (in unserem Falle $n = 3$), wenn $\alpha$ einen von der Polytropenklasse abhängigen, durch mechanische Quadratur zu berechnenden Zahlenfaktor bedeutet,

$$F = \omega\alpha M . R^2 = \omega\alpha \frac{\varepsilon M^2}{E_e}.$$

Geben wir dem Stern in der Spektralklasse $M_0$ die Winkelgeschwindigkeit $\omega'$ und $E_e = E'_e$, so hat er beim Übergang nach einer höher temperierten Spektralklasse, da die Masse und $\varepsilon$ konstant bleiben, eine Winkelgeschwindigkeit erlangt:

$$\omega = \omega' \frac{E_e}{E'_e} = \omega' \left(\frac{T_e}{T'_e}\right)^4. \tag{66}$$

Eine anfängliche Winkelgeschwindigkeit wächst mit $T_e^4$ also sehr rasch an. In Klasse $F$ wäre sie rund auf den 24fachen Wert angestiegen, in Klasse $G$ auf den 5fachen (vgl. Tabelle 1). Selbst ein anfänglich sehr langsam rotierender Stern wird beim Übergang in höhere Spektralklassen bald zu Doppelsternbildung neigen. Für die Stabilität inkompressibler Flüssigkeitskugeln ist ein kritischer Wert von $\omega^2/\varrho$ maßgebend. Ist dieser auch für Gaskugeln durch eine ähnliche Gesetzmäßigkeit gegeben, in welche der Mittelwert $\bar{\varrho}$ eingeht, so würde für die Stabilität maßgebend ein gewisser Wert von

$$\frac{\omega^2}{\bar{\varrho}} = \frac{\omega'^2}{\bar{\varrho}} \frac{E_e^2}{E_e'^2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\omega'^2}{E'^2} \cdot \varepsilon \sqrt{\varepsilon M} \sqrt{E} = \frac{4\pi}{3} \frac{\omega'^2}{s^2 T_e'^6} \cdot \varepsilon \sqrt{s \varepsilon M} \left(\frac{T_e}{T'_e}\right)^2.$$

Für Sterne, die mit gleichem $\omega'$ in Spektralklasse $M_a$ eintreten, ist ihrer Entwicklung nach höheren Klassen der Ausdruck $\sqrt{M}\left(\frac{T_e}{T'_e}\right)^2$ maßgebend. Je massiger der Stern, desto früher wird ein kritischer Wert $\omega^2/\bar{\varrho}$ erreicht; zur Doppelsternbildung neigen dann die Sterne, die im Russelschen Streifen am höchsten liegen.

Die vorstehenden Ausführungen über Strahlungsgleichgewicht bezwecken in erster Linie, das Eindringen in ein wichtiges, von Eddington aufgeschlossenes Arbeitsgebiet zu erleichtern.

# Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 8. März 1924.)

**Die Vorstellung der mehrquantigen Strahlungsmolekeln wird auf die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen angewandt. Die hier vorgeschlagene Abänderung des Paulischen Ansatzes für den Elementarprozeß bietet mehrere Vorteile. — Korrespondenzbetrachtungen über die Brownsche Bewegung im stationären Strahlungsfelde führen zu dem Resultat, daß der Streukoeffizient freier Elektronen für langwellige Strahlung unabhängig ist von der Struktur und Frequenz der Strahlung.**

Einleitung. In einer wichtigen Untersuchung behandelt W. Pauli jr. das thermische Gleichgewicht zwischen Strahlung und freien Elektronen [1]). Als Elementarprozeß der Wechselwirkung wird der Comptonprozeß zwischen einem Lichtquant $h\nu$ und einem Elektron angesehen. Das interessante Resultat der Untersuchung ist, daß unter dieser Annahme die Wahrscheinlichkeit eines Elementarprozesses sich als Summe zweier Ausdrücke darstellt, von welchen der erste $(A\varrho_\nu)$ einfach proportional der Strahlungsdichte der primären Frequenz $\nu$ ist, während der zweite $(B\varrho_\nu\varrho_{\nu_1})$ auch die Energiedichte der durch den Prozeß erst entstehenden Frequenz $\nu_1$ enthält. Dies bedeutet, daß zwei Arten von Elementarprozessen möglich sein müssen, die man etwa als „einfach und doppelt bedingte“ (kurz $A$- und $B$-Prozesse) bezeichnen kann [2]). Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß die $B$-Prozesse, bei welchen nach der Lichtquantenhypothese zwei unabhängige Quanten gleichzeitig mitwirken müßten, der Vorstellung erhebliche Schwierigkeiten bereiten, jedenfalls viel mehr als die in der Einsteinschen Wechselwirkungstheorie für Strahlung und Molekeln auftretenden „erzwungenen“ Prozesse, welche den $B$-Prozessen Paulis weitgehend analog sind.

Das erste Ziel der folgenden Überlegungen ist nun, zu zeigen, daß man in der Tat durch eine sehr einfache und natürliche Modifikation des Compton-Paulischen Ansatzes die Annahme doppelt

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

[2]) Derartige Prozesse sind inzwischen von Einstein und Ehrenfest unter einem allgemeineren Gesichtspunkt behandelt worden (ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923). — Der von L. S. Ornstein und H. C. Burger gegen Paulis Theorie erhobene Einwand (ZS. f. Phys. **20**, 357, 1923) ist hinfällig (W. Pauli, ZS. f. Phys. **22**, 261, 1924; Anm. b. d. Korr.).

bedingter ($B$-) Prozesse entbehrlich machen kann. Wir werden zwei Annahmen diskutieren, von welchen die erste, einfachere schon zum Ziele führt; die zweite stellt eine naheliegende Verallgemeinerung der ersten dar. Sodann werden einige Korrespondenzbetrachtungen über die Häufigkeit der Elementarprozesse angestellt. Für den späteren Vergleich der hier vertretenen Auffassung mit derjenigen Paulis ist es nötig, auf die letztere zunächst einmal kurz einzugehen.

1. Die Struktur der Strahlung und die Theorie von Pauli. Wie früher gezeigt, führt die Einsteinsche Herleitung des Strahlungsgesetzes zur Annahme von „Quantenmultiplen" oder „Strahlungsmolekeln" in der Strahlung, d. h. von Energiekomplexen, welche ein Mehrfaches von $h\nu$ betragen[1]); derjenige Teil der Energiedichte, welcher auf die $s$-quantigen Strahlungsmolekeln der Frequenz $\nu$ entfällt, ergab sich im thermodynamischen Gleichgewicht zu

$$\varrho_\nu^s d\nu = \alpha \nu^3 e^{-\frac{sh\nu}{kT}} d\nu; \quad \alpha = \frac{8\pi h}{c^3}, \tag{1}$$

er befolgt also für sich ein Gesetz von der Form des Wienschen Strahlungsgesetzes. Als Summe dieser Wienschen Strahlungen resultiert die Plancksche Strahlung. Eine starke Stütze dieser Auffassung sahen wir darin, daß sie die Energieschwankungen im Strahlungsfelde richtig wiederzugeben erlaubt, im Gegensatz sowohl zur klassischen Theorie als auch zur einfachen Lichtquantenvorstellung[2]). Das Bestehen des „Schwankungsgleichgewichtes" und damit des Verteilungsgesetzes (1) für die Quantenzahlen $s$ ist eine ebenso unerläßliche Bedingung für das Strahlungsgleichgewicht, wie die normale Verteilung der spektralen Gesamtenergien selbst.

Da nun nach Pauli ein Elektron stets nur ein einzelnes $h\nu$ streuen soll, so wird im Resultat der Wechselwirkung zunächst eine fortgesetzte Aufspaltung der Strahlungsmolekeln in niederquantige eintreten. Die Rolle der „$B$-Prozesse" Paulis besteht daher offenbar darin, diese Aufspaltung wieder durch Assoziation von Quanten zu kompensieren und so das Schwankungsgleichgewicht aufrechtzuerhalten. Damit dies möglich ist, müssen wir, über die Theorie von Pauli hinausgehend, annehmen, daß beim $B$-Prozeß das gestreute und

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923. — Für die Auffassung der $s$-fachen Quanten als Strahlungsmolekeln im $s$ten Quantenzustand bestehen Analogiegründe (L. de Broglie, Journ. de phys. **3**, 422, 1922; W. Bothe, Naturwissensch. **11**, 965, 1923). — Vgl. auch M. Wolfke, Phys. ZS. **22**, 375, 1921, wo die Reihenentwicklung des Planckschen Gesetzes zum ersten Male diskutiert ist.

[2]) Eine andere Deutung der Schwankungsgleichung scheint durch eine jüngst erschienene Arbeit von Planck angebahnt (Ann. d. Phys. **73**, 272, 1924; siehe auch Berl. Ber. 1923, S. 355).

das auslösende Quant nicht nur gleiche Frequenz $\nu_1$, sondern auch gleiche Richtung haben. Tun wir dies, so läßt sich nachweisen, daß nicht nur das ungestörte Bestehen der Planckschen Strahlung, sondern auch der einzelnen Wienschen Strahlungen gemäß (1) gesichert ist. Als hinreichende Bedingung hierfür schreiben wir in Anlehnung an die Bezeichnungen von Pauli:

$$(A\varrho_\nu^s + B\varrho_\nu^s\varrho_{\nu_1})n\,d\mathfrak{G}\,d\Gamma\,d\Omega_0 = B_1\varrho_{\nu_1}\varrho_\nu^{s-1}n_1\,d\mathfrak{G}_1\,d\Gamma_1\,d\Omega_0.$$

Hierin bedeutet $\varrho_\nu$ die gesamte Strahlungsdichte der Frequenz $\nu$, dagegen $\varrho_\nu^s$ nur denjenigen Teil derselben, welcher in Form $s$-facher Quanten besteht. Die Gleichung ist aus Paulis Gleichungen (24) und (III) dadurch entstanden, daß diejenigen Prozesse ausgesondert wurden, bei welchen $s$-fache Quanten der Frequenz $\nu$ entstehen oder verschwinden; links steht die Zahl der $s$-fachen Quanten, welche durch einen $A$- oder $B$-Prozeß zerstört werden, rechts die Zahl der $(s-1)$-fachen Quanten, welche infolge eines zum ersten inversen $B$-Prozesses zu $s$-fachen ergänzt werden [1]). Berücksichtigt man Paulis Gleichungen (IV), (27), (1), (25), (18), (4) und unsere Gleichung (1), so bestätigt man leicht, daß diese Bedingung identisch erfüllt ist.

2. Annahme I über den Elementarprozeß. Geht man nun aber von der Vorstellung der Strahlungsmolekeln aus, so ist die andere Annahme sehr naheliegend, daß beim Elementarprozeß nicht ein einzelnes Quant $h\nu$, sondern die ganze Strahlungsmolekel $sh\nu$ gestreut wird. Hiernach würde für ein $s$-faches Quant der Comptonprozeß genau so wie für ein einfaches verlaufen, mit dem einzigen Unterschied, daß stets $sh$ an die Stelle von $h$ tritt. Wir wollen nun ausschließlich einfach bedingte ($A$-) Prozesse dieser Art annehmen und die Bedingung für das thermische Gleichgewicht aufsuchen. Auch hierbei können wir uns eng an Pauli anlehnen; die Verhältnisse liegen jetzt weit einfacher als im vorigen Abschnitt, da ein $s$-faches Quant als solches stets erhalten bleibt und nur seine Frequenz ändert.

Beschränken wir uns auf denjenigen Teil der Strahlung, welcher aus $s$-fachen Quanten (aller Frequenzen) besteht, so können wir die Überlegungen von Paulis § 3 ohne weiteres anwenden und erkennen unmittelbar, daß die $s$-fachen Quanten eine spektrale Energieverteilung von der Form der Wienschen aufweisen müssen, damit das Gleichgewicht zwischen ihnen und den Elektronen gewährleistet ist. Da aber diese Bedingung nach Gleichung (1) in der stationären Hohl-

[1]) Diese Gleichung hat nur einen Sinn für $s \geqq 2$; für $s = 1$ ist sie zu ersetzen durch: $(A\varrho_\nu^1 + B\varrho_\nu^1\varrho_{\nu 1})n\,d\mathfrak{G}\,d\Gamma\,d\Omega_0 = A_1\varrho_{\nu 1}n_1\,d\mathfrak{G}_1\,d\Gamma_1\,d\Omega_0$. Durch Summation über alle $s$ entsteht dann wieder Paulis Gleichung (24).

raumstrahlung erfüllt ist, so ist auch diese, als Summe von Wienschen Strahlungen im Gleichgewicht mit den Elektronen, ohne daß es nötig wäre, eine Auslösung von Elementarprozessen durch frequenzfremde Strahlung anzunehmen.

3. Annahme II über den Elementarprozeß. Wir wollen nunmehr die einfachen Überlegungen des vorigen Abschnittes noch auf eine breitere Grundlage stellen, indem wir folgenden allgemeineren Elementarprozeß zugrunde legen: ein $s$-faches Quant von der Frequenz $\nu$ geht beim Zusammenstoß mit einem Elektron unter gleichzeitiger Ablenkung über in ein $s_1$-faches Quant von der Frequenz $\nu_1$ [1]). Wir wollen zeigen, daß auch solche Prozesse mit dem Gleichgewicht zwischen Strahlung und Elektronen verträglich sind.

Die Energie und den Impuls der Strahlungsmolekel vor und nach dem Zusammenstoß bezeichnen wir mit:

$$\left.\begin{aligned} E = sh\nu; \quad E_1 = s_1 h\nu_1, \\ |\Gamma| = \frac{sh\nu}{c}; \quad |\Gamma_1| = \frac{s_1 h\nu_1}{c}, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

entsprechend Elektronenenergie und -impuls mit $U$, $U_1$, $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{G}_1$. Der Energie- und Impulssatz verlangen:

$$\left.\begin{aligned} E + U = E_1 + U_1, \\ \Gamma + \mathfrak{G} = \Gamma_1 + \mathfrak{G}_1. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Als Normalkoordinatensystem bezeichnen wir dasjenige, in welchem der Schwerpunkt des Systems Elektron–Strahlungsmolekel ruht, und kennzeichnen die auf dieses System bezogenen Größen mit dem oberen Index 0. Dann gilt wie beim gewöhnlichen Comptoneffekt:

$$E^0 = E_1^0; \quad U^0 = U_1^0, \tag{4}$$

dagegen ändert sich nach (2) die Frequenz der Strahlung jetzt auch im Normalsystem. Wir können also nicht durch eine Lorentztransformation den Prozeß in seinen genau inversen überführen, wie es bei dem gewöhnlichen Comptonprozeß möglich ist; wohl aber besteht diese Überführbarkeit auch hier, sofern man von den $\nu$ und $s$ absieht und nur die Energie und den Impuls der Strahlung in Betracht zieht (vgl. Pauli § 2).

[1]) Der Übergang einer $s$-quantigen Strahlungsmolekel in eine $s_1$-quantige wäre nach Analogie mit den Elektronenstößen an materiellen Molekeln aufzufassen als ein elastischer, unelastischer oder Stoß zweiter Art, je nachdem $s_1$ gleich, größer oder kleiner als $s$ ist; der scheinbare Unterschied ist in dem Massen- und Impulsverhältnis von Elektron : Molekel begründet. Ob alle diese drei Arten von Streuprozessen tatsächlich auftreten, dafür dürften Anhaltspunkte bisher kaum vorliegen.

Wir greifen jetzt diejenigen Elementarprozesse heraus, bei welchen a) die Impulse vor dem Prozeß sowie der im Normalsystem gemessene Streuwinkel $\Theta^0$ in bestimmten infinitesimalen Bereichen:

$$d\Gamma = d\Gamma_x d\Gamma_y d\Gamma_z;\ d\mathfrak{G} = d\mathfrak{G}_x d\mathfrak{G}_y d\mathfrak{G}_z;\ d\Omega^0 = \sin\Theta^0 d\Theta^0 d\varphi^0$$

liegen, b) die Zahlen $s$ und $s_1$ bestimmte Werte haben. Dann gilt gemäß dem soeben Festgestellten wie bei Pauli [Gleichung (18)] für die Impulsbereiche nach dem Prozeß:

$$\frac{d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1}{U_1 E_1} = \frac{d\mathfrak{G}\, d\Gamma}{UE}. \tag{5}$$

Für die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Elektron, welches in dem Impulsbereich $d\mathfrak{G}$ liegt, im Zeitelement $dt$ einen derartigen Prozeß durchmacht, setzen wir den Ausdruck an:

$$K \varrho_\nu^s d\Gamma d\Omega^0 dt.$$

Hierin soll $K$ eine Funktion von $\mathfrak{G}$, $\Gamma$, $\mathfrak{G}_1$, $\Gamma_1$, $\Theta^0$, $s$, $s_1$ sein, und zwar gilt ebenso wie für die Funktion $A$ bei Pauli:

$$K = \frac{\chi}{E^4 U}, \tag{6}$$

wo $\chi$ in bezug auf Lorentztransformationen invariant ist.

Für diejenigen Prozesse, welche zu den bisher betrachteten „invers“ sind, und deren Impulse vor dem Prozeß in den Bereichen $d\mathfrak{G}_1$, $d\Gamma_1$ liegen, sind die Impulsbereiche nach dem Prozeß genau $d\mathfrak{G}$, $d\Gamma$. Daher besteht Gleichgewicht, wenn die Häufigkeit der direkten Prozesse gleich derjenigen der inversen Prozesse ist. Die Bedingung hierfür lautet:

$$K \varrho_\nu^s n\, d\mathfrak{G}\, d\Gamma = K_1 \varrho_{\nu_1}^{s_1} n_1 d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1,$$

wo $n\, d\mathfrak{G}$ bzw. $n_1 d\mathfrak{G}_1$ die relativen Zahlen der Elektronen sind, welche in den Impulsbereichen $d\mathfrak{G}$ bzw. $d\mathfrak{G}_1$ liegen. Im Temperaturgleichgewicht gilt nach den Gleichungen (2) und (3):

$$n : n_1 = e^{-\frac{U}{kT}} : e^{-\frac{U_1}{kT}} = e^{\frac{s h\nu}{kT}} : e^{\frac{s_1 h\nu_1}{kT}}.$$

Trägt man dies sowie die Ausdrücke für $\varrho_\nu^s$ und $\varrho_{\nu_1}^{s_1}$ aus (1) in die letzte Gleichung ein und berücksichtigt (2), (5) und (6), so folgt:

$$\frac{\chi}{s^3} = \frac{\chi_1}{s_1^3}.$$

Entscheidend ist, daß aus dieser Gleichgewichtsbedingung die Temperatur herausgefallen ist, dies besagt, daß das Gleichgewicht tatsächlich möglich ist. Eine besonders einfache Form nimmt diese Bedingung im Normalsystem an, es wird nämlich nach (4) und (6):

$$\frac{K'^0}{s^3} = \frac{K_1^0}{s_1^3} \quad \text{oder} \quad K^0 = s^3 \Phi(\Gamma^0, \Theta^0, s, s_1),$$

wo die Funktion $\Phi$ symmetrisch ist in $(s, s_1)$. Es verhalten sich also die Wahrscheinlichkeiten zweier zueinander inverser Elementarprozesse im Normalsystem wie die Kuben der primären Quantenzahlen; bei gleicher Strahlungsdichte ist ein Übergang der Strahlungsmolekeln zu kleineren Quantenzahlen wahrscheinlicher als der umgekehrte Übergang.

4. Ein Korrespondenzprinzip für die Strahlung. Weitere Aufschlüsse über die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Elementarprozesse können wir aus korrespondenzmäßigen Betrachtungen erhalten. Wir wählen uns zu diesem Zwecke eine charakteristische Eigenschaft der Strahlung aus und stellen die Bedingung dafür auf, daß diese nach unserer Anschauung von der Struktur der Strahlung übereinstimmt mit der klassisch berechneten. Sodann postulieren wir, daß unter dieser Bedingung unsere Strahlung sich in allen Punkten so verhält wie die klassische.

Besonders charakteristisch für den Unterschied zwischen der klassischen Vorstellung, der einfachen Lichtquantenhypothese und der hier vertretenen Hypothese der Strahlungsmolekeln ist der Ausdruck für das mittlere Schwankungsquadrat der Energie. Wie früher gezeigt [1]), ergibt unsere Vorstellung hierfür exakt den von der Strahlungsformel geforderten (zuerst von Einstein hergeleiteten) Ausdruck. Dieser geht aber in den klassischen über, wenn

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1 \tag{7}$$

ist. Wir behaupten daher gemäß Gleichung (1): Eine Strahlung, welche sich aus Strahlungsmolekeln in dem Frequenzbereich $d\nu$ in der Weise zusammensetzt, daß das Verhältnis der partiellen Energiedichten für aufeinanderfolgende Quantenzahlen konstant und wenig kleiner als 1 ist, verhält sich wie eine klassische monochromatische Strahlung vom Frequenzbereich $d\nu$, wenn man eine genügend große Zahl von Strahlungsmolekeln betrachtet, und wenn durch einen einzelnen Elementarprozeß der in Betracht kommenden Art der augenblickliche Zustand nur unmerklich geändert wird [2]). Die letztere Einschränkung ist nötig im Hinblick auf die klassische Stetigkeit des Strahlungsdruckes, sie entspricht ganz der Bedingung „hoher Quantenzahlen“ beim atomistischen Korrespondenzprinzip. Die Bedingung (7) ist die gleiche, unter welcher die Plancksche Strahlungsformel in die klassische (Rayleigh-Jeanssche) übergeht.

---

[1]) W. Bothe, a. a. O.

[2]) Auch unabhängig von der Vorstellung der Strahlungsmolekeln läßt sich das Prinzip formulieren: Man hat zu verlangen, daß die Energieschwankungen klassisch sein sollen.

**5. Abhängigkeit des Streuungskoeffizienten von der Frequenz und Struktur der Strahlung.** Dieses Prinzip wenden wir nunmehr an auf einen Vorgang, welcher sich wohl nach der klassischen Vorstellung im einzelnen übersehen läßt, nicht aber nach unserer Vorstellung, soweit sie bisher entwickelt werden konnte. Einen solchen Vorgang stellt die „Brownsche Bewegung" im Strahlungsfelde dar. Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich zwar auf das Verteilungsgesetz des Impulses für eine große Zahl von Elektronen, oder auch für ein einzelnes Elektron zu sehr vielen verschiedenen Zeitpunkten, dagegen gaben sie keinen Aufschluß über den zeitlichen Rhythmus, in welchem der Impuls eines Elektrons im Strahlungsfelde schwankt. Die klassische Berechnung dieser Schwankungen ist von A. D. Fokker durchgeführt worden[1]); das Resultat läßt sich folgendermaßen ausdrücken: In einem isotropen Strahlungsfelde von der spektralen Energiedichte $\varrho_\nu$ und dem Frequenzbereich $d\nu$ ist der quadratische Mittelwert des Impulses $p_{kl}$, welcher dem Elektron in der kleinen Zeit $\tau$ mitgeteilt wird:

$$\overline{p_{kl}^2} = C\tau \frac{\varrho_\nu^2}{\nu^2} d\nu, \tag{8}$$

wo $C$ eine Konstante ist, welche die Masse und Ladung des Elektrons enthält.

Für diese Größe haben wir nun einen quantentheoretischen Ausdruck aufzustellen. Dabei wollen wir uns der Einfachheit halber wieder wie in Ziffer 2 auf solche Elementarprozesse beschränken, bei welchen die Quantenzahl sich nicht ändert ($s = s_1$). Ferner setzen wir voraus, daß für alle an dem Vorgang wesentlich beteiligten Strahlungsmolekeln

$$s h\nu \ll mc^2 \tag{9}$$

ist, wo $m$ die Ruhemasse des Elektrons ist. Indem wir dann zu Beginn des Zeitelementes $\tau$ das Elektron als ruhend annehmen, gilt dies in erster Näherung auch für das ganze Zeitelement selbst. Ferner können wir auch für jeden Elementarprozeß das Normalkoordinatensystem als ruhend ansehen (es hat die Geschwindigkeit $c \cdot s h\nu / mc^2 \ll c$). Statt der oben benutzten Wahrscheinlichkeitsfunktion $K^0$ führen wir eine mit ihr eng zusammenhängende Funktion $F$ ein, welche nur von dem Streuwinkel $\Theta$, der Frequenz $\nu$ und der Quantenzahl $s$ abhängt und dadurch definiert ist, daß

$$\tau \cdot F(\Theta, \nu, s)\, \varrho_\nu^2\, d\nu\, d\Theta = W d\Theta \tag{10}$$

[1]) A. D. Fokker, Arch. Néerland. **4**, 379 (§ 10), 1918.

die Wahrscheinlichkeit ist, daß in unserem Strahlungsfelde ein $s$-faches Quant des Frequenzbereiches $d\nu$ in der Zeit $\tau$ durch das betrachtete Elektron um einen Winkel $\Theta \ldots \Theta + d\Theta$ abgelenkt wird. Bei einem einzelnen derartigen Prozeß wird nach der Debye[1])-Comptonschen Theorie der Impuls

$$p = \frac{2 s h \nu}{c} \sin \frac{\Theta}{2} \tag{11}$$

auf das Elektron übertragen, wobei die Bedingung (9) schon berücksichtigt ist. Wir machen nun den naheliegenden Ansatz:

$$F(\Theta, \nu, s) = F_1(\Theta) \cdot F_2(\nu, s), \tag{12}$$

d. h. die Richtungsverteilung der Streustrahlung, für jede Frequenz $\nu$ und Quantenzahl $s$ allein betrachtet, soll für alle $\nu$ und $s$ die gleiche sein, nur die gestreuten Intensitäten können verschieden sein. Wir finden jetzt für das mittlere Quadrat des übertragenen Impulses:

$$\overline{p_{qu}^2} = \sum_{s=1}^{\infty} \int_0^{\pi} p^2 W d\Theta = \tau d\nu \sum \left(\frac{2 s h \nu}{c}\right)^2 F_2(\nu, s)\, \varrho_\nu^s \int \sin^2 \frac{\Theta}{2} F_1(\Theta) d\Theta$$

$$= \text{const}\, \tau\, d\nu \sum s^2 \nu^2 F_2(\nu, s)\, \varrho_\nu^s, \tag{13}$$

wo die const die Größen $\nu$ und $s$ nicht enthält. Wir haben nun in (8) für $\varrho_\nu$ den durch die Strahlungsformel gegebenen Ausdruck, in (13) dagegen für $\varrho_\nu^s$ unseren Ausdruck (1) einzusetzen, die für die Gültigkeit des Korrespondenzprinzips notwendige Bedingung (7) zu beachten und $F_2$ so zu bestimmen, daß

$$\overline{p_{qu}^2} = \overline{p_{kl}^2} \tag{14}$$

wird. Da im Rayleighschen Gebiet

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha k}{h} \nu^2 T \tag{15}$$

ist, so lautet unsere Bestimmungsgleichung für $F_2$:

$$\text{const}\, \tau\, d\nu \sum s^2 \nu^2 F_2(\nu, s)\, \nu^2 e^{-\frac{s h \nu}{k T}} = \nu^2 T^2 \tau\, d\nu,$$

wo die const die Größen $\nu, s$ und $T$ nicht enthält. Diese Gleichung wird identisch erfüllt durch

$$F_2 = \frac{\text{const}}{\nu s}, \tag{16}$$

es ist nämlich mit Rücksicht auf (7):

$$\sum s e^{-\frac{s h \nu}{k T}} = \frac{e^{-\frac{h \nu}{k T}}}{\left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}}\right)^2} = \left(\frac{k T}{h \nu}\right)^2.$$

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

Es ist zu beachten, daß (14) nicht allgemein durch den Ansatz (16) zu befriedigen ist, sondern nur unter der Einschränkung (7).

Die Gleichung (16) stellt das Resultat unserer Überlegungen dar. Fragen wir noch nach der Intensität der Streustrahlung, so ist $F_2$ zu multiplizieren mit der Energie $sh\nu$ einer gestreuten Strahlungsmolekel, hierbei fallen aber $\nu$ und $s$ heraus. Unser Ergebnis lautet also: Der Streuungskoeffizient freier Elektronen für eine Strahlung ist unabhängig von der Frequenz und von der Struktur der Strahlung, solange die Streuung nicht mit einer merklichen Frequenzänderung verbunden ist. Diese Aussage hat ihren Sinn auch unabhängig von der speziellen Vorstellung der Strahlungsmolekeln: unter der „Struktur" der Strahlung ist die Art der räumlichen Energieverteilung zu verstehen, wie sie in den Energieschwankungen zum Ausdruck kommt. Unser Ergebnis ist in vollkommener Übereinstimmung mit der Erfahrung. Im Gebiet langer Röntgenwellen ist die Konstanz des Streuungskoeffizienten für leichtatomige Substanzen experimentell gesichert; der absolute Wert desselben ist der von der klassischen Theorie geforderte, obwohl ein praktisches Röntgenbündel in seinen Eigenschaften weit von einem „klassischen" entfernt ist, indem z. B. die Energieschwankungen sehr viel größer sind als klassisch zu erwarten.

Eine merkwürdige, durchaus nicht selbstverständliche Tatsache besteht darin, daß die klassische Theorie sich auf dem Gebiet der reinen Optik denkbar gut bewährt hat, obwohl das bei optischen Versuchen benutzte Licht in seiner Struktur meist sehr stark von der klassischen abweichen muß, da es dem Gebiet des Wienschen Strahlungsgesetzes weit näher liegt als dem des Rayleighschen Gesetzes. Nimmt man nun an, daß entsprechende Betrachtungen wie die soeben angestellten auch für diejenigen (bisher gänzlich ungeklärten) Streuprozesse gültig sind, welche den rein optischen Phänomenen der Dispersion usw. zugrunde liegen, so findet die erwähnte Tatsache ihre Aufklärung ebenfalls in der Unabhängigkeit der Streuung von der Struktur der Strahlung.

6. Vergleich mit Paulis Vorstellung. Wir haben für unsere Betrachtungen über die Impulsschwankungen eines Elektrons im stationären Strahlungsfelde unsere Vorstellung I zugrunde gelegt. Es liegt aber in der Natur der Sache, daß ganz ähnliche Überlegungen sich auch mit Paulis Ansatz (a. a. O., Gl. III und IV) durchführen lassen. Wir haben nur an Stelle von (10) und (12) anzusetzen:

$$W' d\Theta = \tau F_1'(\Theta) F_2'(\nu) (\varrho_\nu + \varrho_\nu^2 / \alpha \nu^3) d\nu d\Theta, \qquad (17)$$

worin schon $\nu = \nu_1$ wegen $h\nu \ll mc^2$ gesetzt ist. Aus (15) und (7) folgt dann (die $B$-Prozesse geben den Ausschlag!):

$$\varrho_\nu + \frac{\varrho_\nu^2}{\alpha\nu^3} = \alpha\nu^3\left(\frac{kT}{h\nu}\right)^2,$$

ferner durch Gleichsetzen von $\overline{p_{kl}^2}$ und $\overline{p_{qu}^2}$:

$$\int p^2 W' d\Theta \sim \nu^3 T^2 F_2'(\nu) \sim \nu^2 T^2;$$

$$F_2'(\nu) = \frac{\text{const}}{\nu}, \tag{18}$$

womit wieder die Unabhängigkeit des Streukoeffizienten von der Frequenz erwiesen ist; von der Struktur der Primärstrahlung ist die Streuung schon kraft des Ansatzes für $W'$ unabhängig.

Man sieht, daß sich aus Betrachtungen über die isotrope Strahlung kein entscheidendes Argument zugunsten der Paulischen Vorstellung oder der unserigen herleiten läßt. Dagegen scheinen die Verhältnisse bei einem einzelnen Strahlenbündel von kleiner Öffnung wieder zugunsten unserer Vorstellung zu sprechen. Nach Ziff. 1 können in einem solchen die $B$-Prozesse Paulis keine Rolle für die Streuung über große Winkel spielen, da die „auslösende" Strahlung fehlt; daher würde die Streustrahlung nach Pauli nur aus Einzelquanten bestehen, ihre Struktur würde also auch dann weit von der klassischen abweichen, wenn die Primärstrahlung streng klassisch ist. Dieser unbefriedigende Schluß wird umgangen, wenn man annimmt, daß auch bei der Streuung eines engen Strahlenbündels ganze Strahlungsmolekeln abgelenkt werden. Allerdings bedürfte es noch besonderer Untersuchung, wieweit im einzelnen die hier entwickelten Vorstellungen sich von der stationären Hohlraumstrahlung auf ein Strahlenbündel übertragen lassen.

7. Elektronen in der nicht stationären Hohlraumstrahlung. Es scheint zum Schluß der Hinweis nicht überflüssig, daß nach den drei hier diskutierten Vorstellungen über den Elementarprozeß die normale Energieverteilung im Strahlungsspektrum zwar hinreichend, aber nicht notwendig ist für das Bestehen des Temperaturgleichgewichtes, denn es bleiben in allen drei Fällen Konstanten im Strahlungsgesetz verfügbar, deren Wert ohne Einfluß auf das Gleichgewicht ist. Paulis Elementarprozeß ebenso wie der unsere Nr. I haben die Eigentümlichkeit, daß die Zahl der Lichtquanten sich nicht ändert, sondern nur ihre Frequenz. Haben wir also eine nicht stationäre Hohlraumstrahlung von $N$ Quanten im Kubikzentimeter und der gesamten Energiedichte $\varrho$, und bringen in diese einige

Elektronen hinein, so verschiebt sich die spektrale Energieverteilung so, daß:

$$\varrho = \int \varrho_\nu d\nu = \text{const} \quad \text{und} \quad N = \int \frac{\varrho_\nu}{h\nu} d\nu = \text{const}$$

bleibt. Mit der Planckschen Strahlungsformel sind diese beiden Bedingungen im allgemeinen nicht gleichzeitig vereinbar, denn der einzige in der Strahlungsformel verfügbare Parameter, die Temperatur, ist schon durch die gesamte Energiedichte $\varrho$ allein festgelegt. Daher ist das Gleichgewicht, welches sich nach diesen beiden Auffassungen einstellt, nur ein relatives. Unsere Vorstellung II bietet zwar Möglichkeiten für eine Änderung der Zahl der Quanten, doch bleibt auch hier noch der Wert der Konstanten $\alpha$ belanglos für das Gleichgewicht. Demnach kann man also bisher aus dem Gleichgewicht zwischen Strahlung und Elektronen nicht die vollständige Strahlungsformel erschließen. Es wäre sehr interessant zu untersuchen, ob auch die klassische Theorie Anhaltspunkte dafür bietet, daß freie Elektronen nicht die Rolle des bekannten Kohlestäubchens übernehmen können.

---

Herrn Prof. v. Laue bin ich zu herzlichem Dank für sein freundliches Interesse an dieser Untersuchung verpflichtet.

Charlottenburg, Februar 1924.

# Eine Anmerkung zur Strahlungspyrometrie.

Von **Hermann Schmidt** in Düsseldorf.

(Eingegangen am 10. März 1924.)

**Die Beobachtung der Lage des Maximums der ausgestrahlten Energie eines Wärmestrahlers reicht in Verbindung mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz und dem analogen Gesetz für das blanke Platin nicht aus, um für die Temperatur des Strahlers eine obere und eine untere Grenze anzugeben; auch dann nicht, wenn der Strahler gewissen weiteren Bedingungen nicht genügt.**

O. Lummer und E. Pringsheim [1]) haben in Übereinstimmung mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz

$$\lambda_m T = \text{const.} \tag{1}$$

für die Hohlraumstrahlung

$$\lambda_m^{\sim} T = 2940 \tag{2}$$

gefunden. Aus ihren Messungen an Platin ergab sich in Analogie dazu

$$\lambda_m T = 2630. \tag{3}$$

Sie haben gleichzeitig die Methode angegeben, die wahre Temperatur eines beliebigen Strahlers dadurch zu bestimmen, daß man sein $\lambda_m$ aufsucht und eine obere und untere Grenze für seine Temperatur aus (2) und (3) ermittelt. Es wird dabei vorausgesetzt, daß für den Strahler gilt:

$$2940 > \lambda_m T > 2630.$$

Wir unterscheiden zwei Fälle:

1. Der Strahler, dessen Temperatur gemessen werden soll, hat konstante, nicht beliebig veränderliche Temperatur.

2. Die Temperatur des Strahlers ist beliebig variabel.

1. (Strahlungstemperatur konstant gegeben.) Für diesen Fall hat man gegen das genannte Verfahren Bedenken erhoben [2]), denn es ist von vornherein gar nicht abzusehen, ob für einen beliebigen Strahler für die fest vorgegebene Temperatur überhaupt ein dem Wienschen analoges Gesetz besteht. Die Beschränkungen, die eine Beziehung wie (1) dem Absorptionsvermögen $A$ eines Strahlers auferlegt, bedingen jedoch nicht, daß $A$ von $\lambda$ und $T$ unabhängig ist [2]); so daß also eine Gleichung analog (1) nur für schwarze oder graue Strahler bestünde.

---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 232, 1899; **3**, 36—47, 1901.

[2]) F. Henning, Phys. ZS. **20**, 45, 1919.

Man sieht dies wie folgt: Die Emission $E_\lambda$ eines beliebigen Strahlers ist, wenn wir der Einfachheit halber das Wiensche Strahlungsgesetz nehmen, in bekannten Bezeichnungen

$$E_\lambda = A_{\lambda T} \cdot c_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}. \tag{4}$$

Bildet man

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = 0,$$

so findet man für $\lambda = \lambda_m$

$$\left\{\lambda T = \frac{c_2}{5} + \frac{1}{5}\frac{\lambda^2 \cdot T}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial \lambda}\right\}_{\lambda = \lambda_m} \tag{5}$$

oder

$$\left\{\lambda T = \frac{c_2}{5 - \lambda \cdot \frac{A'}{A}}\right\}_{\lambda = \lambda_m}; \quad A' = \frac{\partial A}{\partial \lambda}. \tag{6}$$

Damit $\lambda_m T =$ const wird, ist hinreichend, daß

$$\frac{A'}{A} = \frac{a}{\lambda} \quad \text{oder} \quad A = \psi(T) \cdot \lambda^a, \; a \gtreqless 0, \tag{7}$$

wo $\psi(T)$ eine willkürliche von $\lambda$ freie Temperaturfunktion ist. Mit (7) wird:

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{5 - a} = \text{const}. \tag{8}$$

Für den schwarzen Körper ($A = 1$) ist nach (5)

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{5}.$$

Ob für einen Strahler

$$\lambda_m T \gtreqless \frac{c_2}{5}$$

ist, hängt davon ab, ob

$$\frac{\partial A}{\partial \lambda} \gtreqless 0$$

ist.

Setzt man z. B. als Folgerung aus der elektromagnetischen Lichttheorie und entsprechend den zahlreichen experimentellen Bestätigungen von Rubens und Hagen für große $\lambda$ ($\lambda > > 8\mu$)

$$A = \frac{36{,}5}{\sqrt{\lambda}} \sqrt{w}, \tag{9}$$

wo $w$ den elektrischen Widerstand eines 1 m langen Fadens von 1 qmm Querschnitt im Ohm bedeutet und Temperaturfunktion ist, so wird entsprechend dem allgemeinen Ansatz (7)

$$A = \frac{36{,}5 \cdot \sqrt{w_0}}{\sqrt{273}} T^{0{,}5} \cdot \lambda^{-0{,}5}, \quad a = -0{,}5$$

und

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{5{,}5},$$

deshalb $$\frac{\lambda_m}{\lambda_{m0}} = \frac{5}{5{,}5} = 0{,}91$$

in Übereinstimmung mit E. Aschkinass[1]). Die Metalle z. B. befolgen also, soweit (9) gilt, ein dem Wienschen Verschiebungsgesetz analoges Gesetz[1]).

Mit F. Henning (a. a. O.) aber bleibt zu betonen, daß es jedenfalls nicht erlaubt ist, auf Grund der Beobachtung der Lage des Strahlungsmaximums, die Temperatur des Strahlers durch die Beziehungen (2) und (3) in zwei Grenzen einzuschließen, solange $A$ als Funktion von $(\lambda, T)$ unbekannt ist.

2. (Die Temperatur des Strahlers ist beliebig variabel.) Für diesen Fall folgern Lummer und Pringsheim so:

Befolgt der Strahler die Gesetze

$$E_m = B.T^\alpha \tag{10}$$

für das Energiemaximum $E_m$ und

$$\int_0^\infty E_\lambda d\lambda = \sigma.T^{\alpha-1} \tag{11}$$

für die Gesamtstrahlung, wo $B$, $\sigma$, $\alpha$ drei dem Strahler eigentümliche voneinander unabhängige Konstante sind, und liegt $\alpha$ zwischen 5 und 6, den $\alpha$-Werten für den schwarzen Körper und das blanke Platin, so wird man auch annehmen dürfen, daß der Wert der Konstanten des Verschiebungsgesetzes zwischen 2940 und 2630 liegt. Dies trifft aber nicht zu.

Setzt man nämlich den Ausdruck (6) für $\lambda_m$ in die Wienschc Strahlungsformel (4) ein, so ergibt sich für das Energimaximum $E_{max}$ wegen (10)

$$E_{max} = A \cdot c_1 \cdot \left\{ \frac{5 - \lambda \frac{A'}{A}}{c_2} \right\}^5 \cdot T^5 e^{-\left(5 - \lambda \frac{A'}{A}\right)} = B.T^\alpha.$$

Mit (6) und (7) wird hieraus

$$E_{max} = \text{const.}\, \psi(T).T^{5-a} = B.T^\alpha. \tag{12}$$

Die Konstante $a$ bleibt also unbestimmt.

Auch die Bedingung (11) ändert daran nichts. Nach ihr wird

$$\int_0^\infty E_\lambda d\lambda = c_1 \psi(T) \int_0^\infty \lambda^{a-5}.e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} d\lambda = \sigma.T^{\alpha-1}.$$

Setzt man

$$\frac{c_2}{\lambda.T} = x; \qquad \lambda = \frac{c_2}{xT}; \qquad d\lambda = -\frac{c_2}{Tx^2} dx,$$

---

[1]) Ann. d. Phys. **17**, 960, 1905.

so ergibt sich, da $T$ unter dem Integral verschwindet,

$$\int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda = \text{const } \psi(T) \, T^{4-a} = \sigma \, . \, T^{a-1}, \tag{13}$$

die nämliche Beziehung wie (12), wie zu erwarten war.

Gleichung (12) und (13) zeigen, daß die Beziehungen (10) und (11) die Absorptionsvermögen (7) nicht soweit bestimmen, daß aus

$$5 < \alpha < 6$$

für die Konstante $a$

$$0 > a > -0{,}5$$

gefolgert werden kann.

In (7) wird vielmehr durch $\alpha$ nur die Differenz $(b - a)$ der Exponenten $b$ der Temperatur und $a$ der Wellenlänge bestimmt; nach (12) ist nämlich

$$\psi(T) = \text{const } T^{a+\alpha-5} = \text{const } T^b,$$

also

$$\alpha - 5 = b - a. \tag{14}$$

Schließlich ist noch zu sagen, daß, falls $\alpha > 5$ ist, es jedenfalls in höheren Temperaturen Temperaturfunktion sein muß. Die Gleichungen (10) und (11) sind also außerdem von vornherein in ihrem Gültigkeitsbereich beschränkt.

Anmerkung. Das zu 2. Bemerkte gilt übrigens auch für den Vergleich des experimentellen Befundes der Platinstrahlung mit der Theorie [1]). Auf Grund der für Platin experimentell ermittelten Beziehungen (10) und (11) mit $\alpha = 6$ wird die gemessene spektrale Energieverteilung mit der Gleichung:

$$E_\lambda = c_1 \, . \, \lambda^{-6} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

verglichen und festgestellt, daß Theorie und Erfahrung schlecht übereinstimmen. Dieser Vergleich ist nicht frei von Willkür, da dabei das Absorptionsvermögen von $T$ unabhängig gesetzt ist [$b = 0$; $a = 1$, vgl. Gl. (14)]. Da die von Lummer und Pringsheim gegebene graphische Darstellung der Platinstrahlung weiter verbreitet ist, mag diese Anmerkung gestattet sein.

Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforschung, Febr. 1924.

---

[1]) O. Lummer und E. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 229, 1899.

# Ein neues Röntgengoniometer.

Von **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut f. Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1924.)

**Durch eine mit der Kristalldrehung zwangsläufig gekoppelte Bewegung der Aufnahmevorrichtung (Drehung oder Verschiebung eines Filmzylinders oder Platte) kann die Kristalldrehung zwischen zwei Reflexionen experimentell bestimmt und daraus eindeutig die Winkel aller reflektierenden Ebenen zueinander und ihre Identitätsabstände berechnet werden, wodurch auch bei Fehlen kristallographischer Indizien eindeutige Gitterbestimmung und Orientierung von Kristallsplittern gewährleistet ist.**

Die Aufgabe, alle Winkel zu messen, welche je zwei beliebige Netzebenen in einem Kristall miteinander bilden, läßt sich durch die folgende Modifikation des Drehkristallverfahrens [1]) mit Hilfe des Röntgengoniometers eindeutig und streng lösen.

Wir gehen dabei so vor, daß wir jede Netzebene für sich relativ zu einem festen Koordinatensystem vermessen und daraus die Winkel zwischen je zwei Netzebenen berechnen.

Fig. 1 zeigt ein schematisches Bild des Röntgengoniometers.

Der Kristall ist in der Figur durch eine Lagenkugel ersetzt; diese ist mit einer Drehachse $F\bar{F}$ starr verbunden, welche unter dem Winkel $\beta$ zum einfallenden Strahl steht und die Lagenkugel in ihren Polen $F\bar{F}$ durchstößt. Der Schlitz einer Blende $B$ umgibt als Parallelkreis in der Polhöhe $\mu$ die Lagenkugel; es werden also von allen abgebeugten Strahlen nur diejenigen durch den Schlitz treten können, deren Winkel mit der Drehachse gleich $\mu$ ist. (In der Figur ist der Übersichtlichkeit halber nicht die ganze Blende, sondern nur ein Stück derselben eingezeichnet.)

Die Aufnahmevorrichtung [2]) besteht aus einem zur Drehachse koaxialen Filmzylinder, welcher bei Drehung der Kristallachse zwanga-

---

[1]) Vgl. De Broglie, C. R. **157**, 924 und 1413; **158**, 177, 1913; H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 55 und 169, 1919; E. Schiebold in Einf. i. d. krist. Formenlehre usw. von F. Rinne 1919; M. Polanyi, Die Naturwissenschaften **9**, 337, 1921; ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921 sowie M. Polanyi u. K. Weissenberg, ebenda **9**, 123, 1922; **10**, 44, 1922; schließlich H. Mark u. K. Weissenberg, ebenda **17**, 301, 1923.

[2]) Über andere Aufnahmevorrichtungen, die durch dasselbe Prinzip (Koppelung der Kristalldrehung mit einer Bewegung des photographischen Films oder Platte) gekennzeichnet sind, wird demnächst berichtet; der Filmzylinder kann durch eine photographische Platte, die Verschiebung durch eine Rotation ersetzt werden.

läufig axial verschoben wird; durch die Führungen im Rahmen ist die Richtung der axialen Verschiebung, durch die beiden Rollen $R_1 R_2$ und die darüber laufende Schnur $S$ ist die zwangsläufige Koppelung angedeutet.

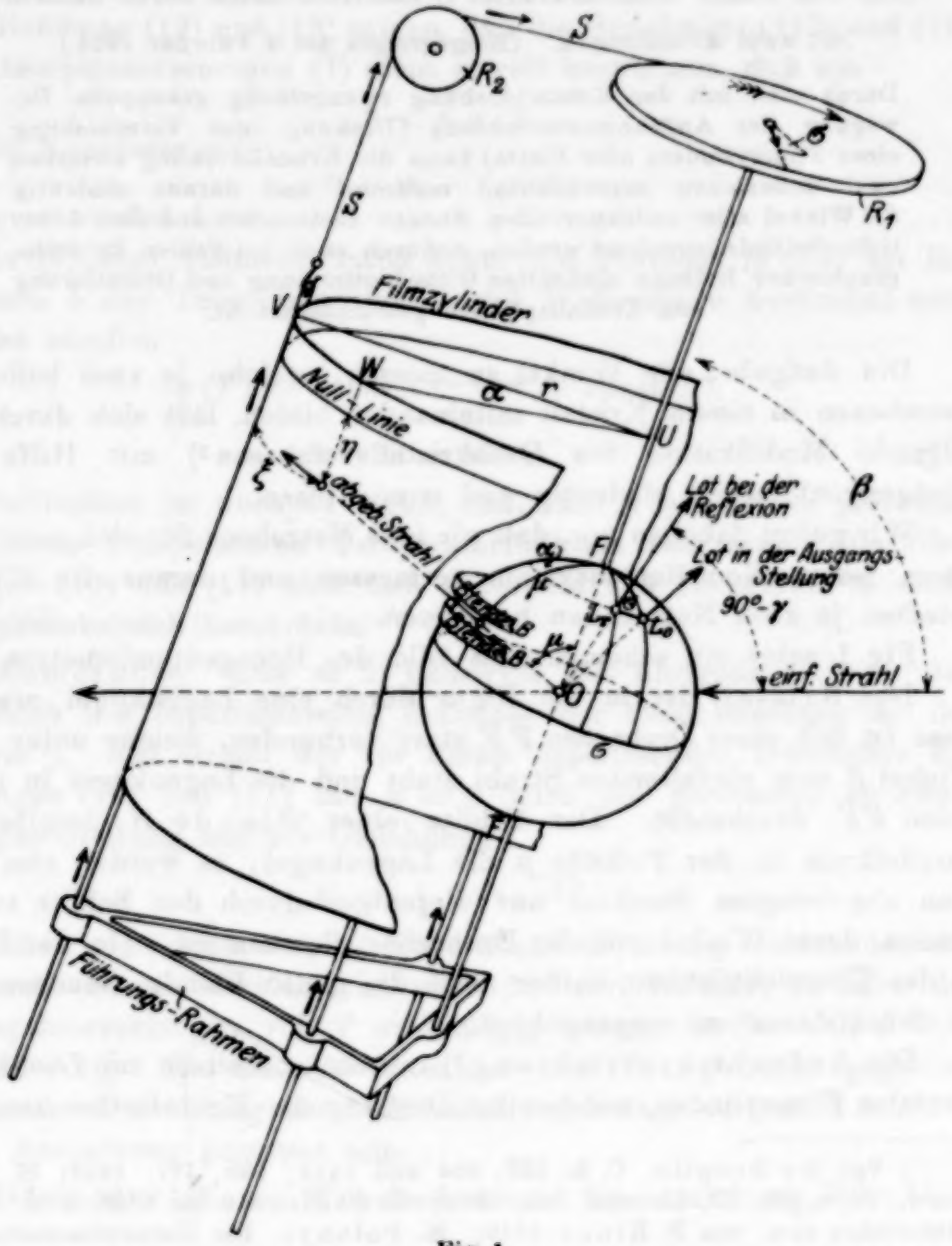



Fig. 1.

In der Ausgangsstellung (Nullstellung) des Kristalls durchstößt das Lot $O L_0$ einer Netzebenenparallelschar die Lagenkugel im Punkt $L_0$; diese Lage der Netzebenenparallelschar mit dem Identitätsabstand $D$ wird gemäß dem Braggschen Reflexionsgesetz:

$$n\lambda = 2 D \sin \gamma_{D\lambda} \qquad (1)$$

den einfallenden monochromatischen Röntgenstrahl von der Wellenlänge $\lambda$ im allgemeinen nicht reflektieren können. Wird nun der Kristall gedreht, so bewegt sich $L_0$ auf dem in Fig. 1 angedeuteten Parallelkreis, und der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Lot ändert sich; sobald dieser Winkel den nach Bragg gegebenen Wert $90 - \gamma_{D\lambda}$ erreicht, tritt Reflexion an der Netzebenenparallelschar ein; der Durchstoßpunkt des Lotes durch die Lagenkugel sei bei der Reflexion mit $L_r$, der Winkel, um den der Kristall gedreht werden mußte, um aus der Ausgangslage das Lot in reflexionsfähige Lage zu bringen, sei mit $\sigma$ bezeichnet. Durch die zwangsläufige Koppelung der Kristalldrehung $\sigma$ mit einer axialen Filmverschiebung $\eta$ kann $\sigma$ leicht aus dem Diagramm bestimmt werden. Aus den Koordinaten $(\xi\,\eta)$ des zu einer Netzebene gehörigen Interferenzpunktes lassen sich in Verbindung mit dem durch die Schlitzblendenstellung gegebenen Winkel $\mu$ und dem bekannten $\beta$ (Winkel zwischen einfallendem Strahl und Drehachse) die Lage der Netzebenenparallelschar im Kristall und ihr Identitätsabstand bestimmen; man geht dabei am einfachsten wie folgt vor und rechnet alle Lagen auf die Ausgangslage des Kristalls um.

Zunächst wird die Lage des abgebeugten Strahles im Raum bestimmt; hieraus ergibt sich $OL_r$, die Lage des Netzebenenlotes bei der Reflexion als Winkelhalbierende zwischen einfallendem und abgebeugtem Strahl, und schließlich hieraus die Lage des Netzebenenlotes $OL_0$ in der Ausgangsstellung durch Zurückdrehen von $OL_r$ (des Lotes bei der Reflexion) um den Winkel $\sigma$.

Die rechnerische Durchführung ergibt aus der Betrachtung des Kreissektors $UVW$ die Koordinate des Interferenzpunktes zu

$$\xi = \frac{2\pi r}{360}\,\alpha, \tag{2}$$

$r$ bezeichnet hierbei den Radius der Filmkamera, als $\eta$-Achse ist hier die Mittellinie des Films gewählt, d. h. eine parallel zur Drehachse durch den Einstichpunkt des ungebeugten Röntgenstrahles in den Filmzylinder.

Aus der zwangsläufigen Koppelung der Kristalldrehung $\sigma$ mit der axialen Filmverschiebung $\eta$ ergibt sich

$$\eta = \frac{\eta_{360}}{360}\,\sigma, \tag{3}$$

wobei $\eta_{360}$ die Filmverschiebung bezeichnet, welche der Kristalldrehung um 360° entspricht.

Markiert man in der Ausgangsstellung die Zentralprojektion des Schlitzes aus dem Beugungszentrum auf dem Film als $\xi$-Achse (in Fig. 1 als Nullinie angedeutet), so ist der Abstand des Interferenzpunktes von dieser Linie $\eta$ direkt meßbar.

Fig. 2 zeigt die geometrischen Verhältnisse auf der Lagenkugel.

Zur Bestimmung der räumlichen Lage des abgebeugten Strahles $OR$ wählen wir als seine Koordinaten $\mu$ seinen Winkel mit der Drehachse und $2\gamma_{D\lambda}$ den Ablenkungswinkel, also seinen Winkel zum un-

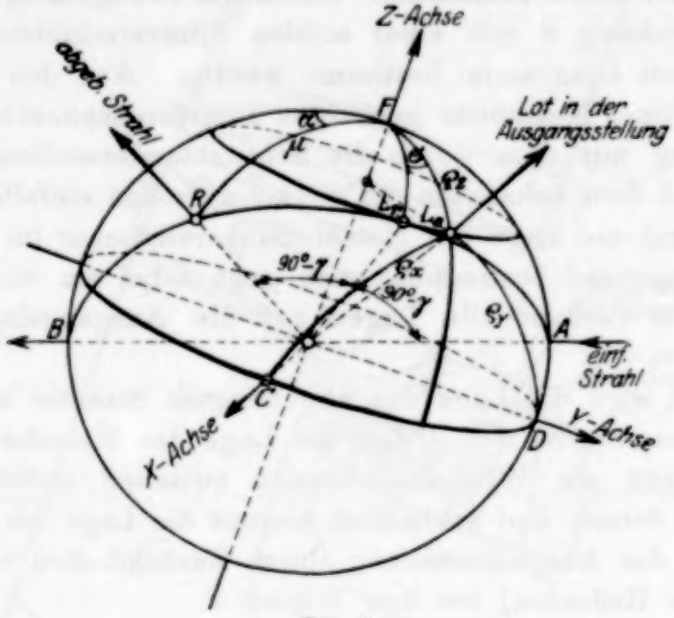



Fig. 2.

gebeugten Strahl; $\mu$ ist durch die Stellung der Schlitzblende gegeben, während $2\gamma_{D\lambda}$ sich aus dem sphärischen Dreieck $PRB$ zu

$$\cos 2\gamma_{D\lambda} = \cos\mu\cos(180-\beta) + \sin\mu\sin(180-\beta)\cos\alpha,$$
$$\cos 2\gamma_{D\lambda} = -\cos\mu\cos\beta + \sin\mu\sin\beta\cos\alpha \qquad (4)$$

berechnet, wobei $\alpha$ nach Gleichung (2) gegeben ist und $\mu$ und $\beta$ direkt gemessen sind.

Die Lage des Lotes $OL_r$ bei der Reflexion ist durch seine Koordinaten, den Winkel $\varrho_z$, welchen er mit der Drehachse bildet, und $90-\gamma_{D\lambda}$, den Winkel, welchen er mit dem eintretenden Strahl bildet, gegeben. Aus dem sphärischen Dreieck $FL_rA$ ergibt sich

$$\cos\varrho_z = \cos(90-\gamma_{D\lambda})\cos\beta + \sin(90-\gamma_{D\lambda})\sin\beta\cos\measuredangle PAL_r \qquad (5)$$

und aus sphärischem Dreieck $FRA$

$$\cos\mu = \cos(180-2\gamma_{D\lambda})\cos\beta + \sin(180-2\gamma_{D\lambda})\sin\beta\cos\measuredangle PAL_r; \qquad (6)$$

nach Elimination von $\cos \measuredangle FAL_r$ aus den Gleichungen (5) und (6) ergibt sich

$$\cos \varrho_z = \frac{\cos \mu + \cos \beta}{2 \sin \gamma_{D\lambda}}. \tag{7}$$

Schließlich berechnen wir die Lage des Lotes $OL_0$ in der Ausgangsstellung. Wir wählen dazu ein rechtwinkliges relativ zum Kristall festes Koordinatensystem wie folgt:

$z$-Achse $\parallel$ der Drehachse,

$y$-Achse $\perp$ zum einfallenden Strahl in der Ausgangslage und $\perp$ zur Drehachse,

$x$-Achse $\perp$ zur $y$-Achse und $\perp$ zur Drehachse.

Die Winkel, welche das Netzebenenlot $OL_0$ mit diesen Achsen bildet, werden mit $\varrho_x$, $\varrho_y$ und $\varrho_z$ bezeichnet.

Für $\varrho_z$ gilt Gleichung (7), da der Winkel des Lotes zur Drehachse bei der Drehung ungeändert bleibt.

Aus Dreieck $FL_0D$ ergibt sich

$$\cos \varrho_y = \sin \varrho_z \cos \sigma_0 \tag{8}$$

und aus Dreieck $PL_0C$

$$\cos \varrho_x = \sin \varrho_z \sin \sigma_0, \tag{9}$$

dabei bezeichnet $\sigma_0$ den Winkel $AFL_0$, um welchen das Netzebenenlot $OL_0$ in der Ausgangsstellung aus der $xz$-Ebene herausgedreht ist. Nun ist, wie Fig. 2 zeigt,

$$\sigma_0 = \sigma_r - \sigma, \tag{10}$$

wobei der Winkel $APL_r$ mit $\sigma_r$ bezeichnet wird und aus Dreieck $FL_rA$ sich berechnet zu

$$\cos \sigma_r = \frac{\cos (90 - \gamma_{D\lambda}) - \cos \varrho_z \cos \beta}{\sin \varrho_z \sin \beta} \tag{11}$$

und $\sigma$ aus Gleichung (3)

$$\sigma = \frac{360\, \eta}{\eta_{360}} \tag{12}$$

entnommen wird.

Zusammenfassend ergibt sich also für die goniometrische Vermessung einer Netzebene [1]):

$$\cos \varrho_z = \frac{\cos \mu + \cos \beta}{2 \sin \gamma_{D\lambda}}, \tag{7}$$

$$\cos \varrho_y = \sin \varrho_z \cos \sigma_0, \tag{8}$$

$$\cos \varrho_x = \sin \varrho_x \sin \sigma_0, \tag{9}$$

[1]) Rechnerisch ist es am einfachsten aus den gemessenen $(\xi\, \eta)$ des Interferenzpunktes und den durch den Apparat gegebenen Größen $r$, $\mu$, $\eta_{360}$ zuerst aus (2) $\alpha$ und aus (12) $\sigma$ zu berechnen, sodann $\gamma_{D\lambda}$ nach (4) und $1/D$ nach (13), ferner $\sigma_r$ nach (11) und $\sigma_0$ nach (10), schließlich $\varrho_z$, $\varrho_y$, $\varrho_x$ nach (7), (8) und (9).

und für ihren reziproken Identitätsabstand $D$ aus der Braggschen Beziehung und (4)

$$\frac{\lambda^2}{D^2} = 2(1 + \cos\mu\cos\beta + \sin\mu\sin\beta\cos\alpha). \qquad (13)$$

Nunmehr läßt sich auch der Winkel $\Sigma$ zwischen zwei beliebigen Netzebenen direkt bestimmen; werden die zu der einen Ebene gehörigen Werte mit ', analog die zur anderen Ebene gehörigen mit " bezeichnet, so ist

$$\cos\Sigma = \cos\varrho'_x\cos\varrho''_x + \cos\varrho'_y\cos\varrho''_y + \cos\varrho'_z\cos\varrho''_z, \qquad (14)$$

geht man immer von derselben Ausgangsstellung aus, so ergibt sich noch eine zweite Formel für

$$\cos\Sigma = \cos\varrho'_z\cos\varrho''_z + \sin\varrho'_z\sin\varrho''_z\cos[\sigma'_0 - \sigma''_0]. \qquad (15)$$

Da die Formeln (14) und (15) auf der rechten Seite nur experimentell bestimmbare Größen enthalten, so gestattet dieses Verfahren die vollständige Goniometrierung eines Kristalls.

## Anwendungen des Röntgengoniometers.

Das Röntgengoniometer ist in erster Linie als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung gedacht und bildet insofern einen Abschluß der Drehkristallmethode, als es gestattet von jeder überhaupt reflektierenden Netzebenenparallelschar so viele Parameter zu messen, als zu ihrer eindeutigen Bestimmung erforderlich sind. Ein Debye-Scherrerdiagramm liefert nämlich für jede Netzebene einen experimentellen Parameter (Radius des Debye-Scherrerkreises), das Schichtliniendiagramm durch Vermessung der zwei Koordinaten des Interferenzpunktes auf dem Film zwei Parameter ($\mu$, $\alpha$) und das Röntgengoniometer drei Parameter ($\mu$, $\alpha$, $\sigma$); eine Netzebenenparallelschar hat aber im Bravaisgitter nur drei Freiheitsgrade (nämlich den Identitätsabstand und zwei Freiheitsgrade, welche durch die Richtung der Normalen gegeben sind), somit ist sie durch drei unabhängige Parameter eindeutig bestimmt; prinzipiell ist somit diese Methode abgeschlossen.

Einige spezielle Aufgaben, welche sich mit Hilfe des angegebenen Röntgengoniometers streng lösen lassen, seien nachfolgend kurz skizziert.

I. Gitterbestimmung und Orientierung eines Kristallsplitters von dem keinerlei kristallographische Daten gegeben sind. Der Kristallsplitter wird zunächst auf einer Drehachse in beliebiger Stellung montiert und dann eine gewöhnliche

Drehkristallaufnahme gemacht. Die $\mu$-Werte aller Interferenzpunkte werden nunmehr nach Gleichung [1])

$$r(\operatorname{cotg}\beta + \operatorname{cotg}\mu) = e$$

bestimmt, wobei $e$ den Abstand des Interferenzpunktes von der Nullinie des Diagramms bedeutet. Sodann wird eine Serie von Aufnahmen mit dem Röntgengoniometer gemacht, wobei die Schlitzblende des Röntgengoniometers der Reihe nach auf die oben bestimmten $\mu$-Werte eingestellt wird.

Nunmehr kann nach den Gleichungen (7), (8), (9) eine vollständige Röntgengoniometrierung des Kristalls vorgenommen, d. h. von jeder Netzebenenparallelschar die Richtung der Netzebenennormalen und der Identitätsabstand der Parallelschar bestimmt werden.

Die Orientierung des Kristallsplitters und die Gitterbestimmung wird am einfachsten mit Hilfe des von P. P. Ewald angegebenen reziproken Gitters [2]) durchgeführt.

Zunächst ergibt sich aus der zitierten Arbeit, daß das reziproke Gitter direkt räumlich konstruiert werden kann; man hat zu diesem Zweck nur in den Richtungen der Netzebenennormalen die jeweiligen $1/D$-Werte und ihre ganzzahligen Multipla aufzutragen; die so erhaltenen Punkte bilden das reziproke Gitter; die Gitterstruktur ermöglicht eine einfache Kontrolle und Interpolation der gemessenen Werte. Die Lage der Symmetrieachsen und die Indizierung der Netzebenen kann nach den von P. P. Ewald angegebenen Methoden im reziproken Gitter direkt abgelesen werden.

An Stelle der räumlichen Konstruktion kann man auch auf die Hilfsmittel der darstellenden Geometrie zurückgreifen und die Projektion des reziproken Gitters auf die Koordinatenebenen [3]) zeichnen. Man kann aber auch anstatt konstruktiv rein rechnerisch vorgehen.

In diesem Falle bestimmt man zunächst das Volumen der Nichtidentität im reziproken Gitter; dieses ist durch die Gleichung

$$n\,v = \frac{\sqrt{1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha\cos^2\beta\cos^2\gamma}}{D_1 D_2 D_3}$$

gegeben, wenn $D_1$, $D_2$, $D_3$ die Identitätsperioden dreier beliebiger Gitterebenen und $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ ihre Winkel zueinander bezeichnen. Die drei sich schneidenden Netzebenenparallelscharen teilen den Raum in kongruente Parallelepipede ein; der Rauminhalt eines solchen Parallel-

[1]) Vgl. H. Mark u. K. Weissenberg, l. c., S. 303.
[2]) P. P. Ewald, ZS. f. Krist. 56, 129, 1921.
[3]) Als Koordinatenebenen wird man am zweckmäßigsten die Achsenebenen oder dichtbelegte Netzebenen wählen.

epipeds muß gemäß der Gittergeometrie stets ein ganzzahliges Multiplum des Raumes der Nichtidentität sein.

Da jedes beliebig herausgegriffene Tripel von Netzebenen eine unabhängige Bestimmung eines ganzzahligen Multiplums von $v$ liefert, so läßt sich diese Größe mit der größten experimentellen Sicherheit und Genauigkeit ermitteln [1]).

Die Identitätsperiode in Richtung einer Zone läßt sich nunmehr durch eine ähnliche Statistik berechnen. Im reziproken Gitter sei der Identitätsabstand einer Netzebenenparallelschar $N$ mit $\delta$, der Flächeninhalt des Elementarparallelogramms in $N$ mit $f$ bezeichnet, dann ist

$$v = \delta . f,$$

geht man zum ursprünglichen Gitter zurück [2]), so ist

$$\delta = J_{[u\,v\,w]} \quad \text{und} \quad nf = \frac{D_1 D_2}{\sin \varrho_{12}},$$

somit

$$\frac{n}{J_{[u\,v\,w]}} = \frac{D_1 D_2}{v \sin \varrho_{12}},$$

wobei $J_{[u\,v\,w]}$ die Identitätsperiode in Richtung der Zone $[u\,v\,w]$, $D_1$, $D_2$ die Netzebenenabstände zweier beliebiger Netzebenenparallelscharen der Zone $[u\,v\,w]$ und $\varrho_{12}$ den von ihnen eingeschlossenen Winkel bezeichnet.

Für die Bestimmung der Identitätsperioden in den rationalen Richtungen läßt sich noch ein anderer Weg angeben, der unter Umständen rascher zum Ziel führt.

Die rationalen Richtungen im Kristall sind nämlich als Schnitte je zweier Netzebenen gegeben.

Sind die Richtungskoeffizienten der einen Ebene mit $H_1 K_1 L_1$, die der zweiten mit $H_2 K_2 L_2$ bezeichnet, so sind die Richtungskoeffizienten $U V W$ der Schnittlinie durch die zwei Gleichungen gegeben:

$$\left.\begin{aligned} H_1 U + K_1 V + L_1 W &= 0, \\ H_2 U + K_2 V + L_2 W &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Identitätsperioden auf ihnen sind durch die Schichtlinienbeziehung bestimmt:

$$\frac{(h u + k v + l w)}{J_{[u\,v\,w]}} = \frac{\cos \varrho}{D_{hkl}}, \tag{17}$$

---

[1]) Bei Vermessung von nur zehn Gitterebenen wird $v$ auf $(\frac{1}{3}^0) = 120$ unabhängige Weisen bestimmt.

[2]) Gemäß P. P. Ewald, l. c.

wobei $D_{hkl}$ den Identitätsabstand der Netzebene $(hkl)$, $J_{[uvw]}$ den reziproken Identitätsabstand in Richtung $[uvw]$ und $\varrho$ den Winkel zwischen Netzebenenlot und Richtung $[uvw]$ bezeichnet.

Beachtet man, daß $(hu + kv + lw)$ stets eine ganze Zahl $n$, und zwar der Index der Netzebene $(hkl)$ in bezug auf die Gerade $[uvw]$ ist, und bezeichnet die Richtungskoeffizienten der Netzebenennormalen von $(hkl)$ mit $HKL$, so folgt nach Berechnung von $UVW$ aus (16)

$$\frac{n}{J_{[uvw]}} = \frac{HU + KV + LW}{D_{hkl}}. \tag{18}$$

Die Bestimmung eines Multiplums der gesuchten Identitätsperiode kann also unabhängig aus den Vermessungen jeder einzelnen Gitterebene durchgeführt werden; dadurch ist auch hier die größte Kontroll- und Interpolationsmöglichkeit gegeben.

Die Lage der kristallographischen (Symmetrie-) Achsen kann direkt aus der räumlichen Lage der gleichwertigen Ebenen oder Richtungen bestimmt und die Identitätsperioden in den Achsenrichtungen können gemäß (18) berechnet werden. Die eingangs gestellte Aufgabe der Orientierung und Gitterbestimmung eines Kristallsplitters ist somit streng gelöst.

II. Analyse von Schichtliniendiagrammen. Wesentlich einfacher gestaltet sich das Vorgehen, wenn eine rationale Richtung im Kristall bekannt[1]) ist und als Drehachse eingestellt werden kann; das gewöhnliche Drehdiagramm um diese Richtung ergibt ja ohne Indizierung der Netzebenen, gemäß der Schichtlinienbeziehung[2])

$$\frac{n\lambda}{J} = \cos\mu_n + \cos\beta, \tag{19}$$

sowohl die Identitätsperiode $J$ in Richtung der Drehachse als auch die für die Einstellung der Blende des Röntgengoniometers gesuchten Winkel $\mu$.

Die vollständige Goniometrierung des Kristalls kann nun mit Hilfe des Röntgengoniometers streng durchgeführt werden, indem die Schlitzblende der Reihe nach auf die nach Gleichung (19) bestimmten $\mu_n$-Werte eingestellt wird, werden bei jeder Aufnahme alle Schichtlinien bis auf eine weggeblendet und diese eine allein analysiert. Jede solche Aufnahme liefert die goniometrische Vermessung und somit die Indizierung aller Netzebenen der eingestellten Schichtlinie $(n)$ (also aller Ebenen, deren Index bezüglich der Dreh-

[1]) Diese kann stets aus der Vermessung der Ebenen nach Gleichung (16) bestimmt werden.

[2]) M. Polanyi, l. c., und M. Polanyi u. K. Weissenberg, l. c.

achse $n$ ist). Bei vielen organischen Kristallen ist diese Goniometrierung zur Strukturbestimmung notwendig, da die Grundperioden so groß sind, daß eine eindeutige Indizierung der Netzebenen auf den Schichtlinien des gewöhnlichen Drehdiagramms nur bezüglich der Drehachse möglich ist; die beiden anderen Indizes bleiben unsicher, da zu ihrer Bestimmung nur eine experimentelle Größe (der Netzebenenabstand $D$) und das Rationalitätsgesetz der Indizes (quadratische Form) benutzt werden kann.

III. Bestimmungen von Gleitrichtungen und Gleitebenen im Kristall. Bei der plastischen Deformation von Kristallen werden an der Kristalloberfläche Streifungen sichtbar, welche parallel den Gleitebenen im Kristall verlaufen; wird die Kristalloberfläche von Kristallflächen bekannter Indizierung gebildet, so kann mit Hilfe der gewöhnlichen Goniometrierung die Indizierung der Gleitebenen vorgenommen werden; vielfach ist dieses Vorgehen aber unmöglich, da die Kristalloberfläche in einer irrationalen und unbekannten Beziehung zur Struktur der Kristalle steht. Ein wichtiger Fall dieser Art sind die Einkristalldrähte, bei denen die Bestimmung der Gleitebenen zum Teil sehr schwierig war. Die Röntgengoniometrierung führt hierbei gemäß den Formeln (7), (8) und (9) leicht und sicher zum Ziel.

Ähnlich liegt der Fall bei der Bestimmung der Gleitrichtung und der Richtung der Drahtachse.

## Zusammenfassung.

1. Es wird ein Röntgengoniometer beschrieben, welches eine eindeutige Bravais-Gitterbestimmung und goniometrische Vermessung, somit Indizierung aller reflektierenden Netzebenen, gestattet.

2. Anwendungen auf Strukturbestimmungen und Orientierung von Kristallen werden skizziert.

Dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft bin ich für die Bewilligung der Mittel zum Bau des Röntgengoniometers zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Dipl.-Ing. Karl Meisel danke ich für die technische Konstruktion sowie für seine Hilfe bei den Zeichnungen.

# Über die Waetzmannsche Interferenzmethode zur Untersuchung optischer Systeme.

## (II. Teil.)

Von **E. Bratke** in Spandau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1924.)

**Bestimmung der Abbildungsfehler aus der Form der Interferenzen.** Die Möglichkeit, aus Interferenzbildern qualitativ auf die Art und Größe der Abbildungsfehler von optischen Systemen zu schließen, dürfte überzeugend sowohl aus der Waetzmannschen Arbeit [1]) wie auch aus dem I. Teil der vorliegenden Arbeit [2]) hervorgegangen sein. Und wer schließlich das Entstehen und Vergehen der Interferenzen bei kontinuierlicher Spiegelverschiebung subjektiv beobachtet, für den ist es ein leichtes, selbst bei geringer Übung im Lesen der Interferenzkurven auf den Korrektionszustand des optischen Systems zu schließen.

Die Frage ist jetzt nur noch, ob die Interferenzkurven auch eine quantitative Berechnung der Aberrationen gestatten?

Bei der im I. Teil gefundenen überraschenden Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit den experimentell beobachteten Interferenzen wird man von vornherein zur Bejahung der Frage geneigt sein, und die nähere Untersuchung wird in der Tat zeigen, daß dies bei der vorliegenden Versuchsanordnung möglich ist, wenn man bestimmte Bedingungen berücksichtigt, deren Erfüllung aber stets möglich ist.

1. **Ableitung der Bedingungen, unter denen eine quantitative Auswertung der Interferenzbilder möglich ist.** Was man aus den Interferenzbildern nur entnehmen kann, ist die Größe des Gangunterschiedes $\Delta$ an jeder Stelle, deren Koordinaten $\mathfrak{h}''$ und $\mathfrak{h}_r''$ sich durch Messung festlegen lassen.

In diesem $\Delta$ stecken aber gemäß Gleichung (3) des I. Teiles die vier Unbekannten $\varepsilon_{\mathfrak{h}}$, $\varepsilon_{\mathfrak{h}'}$, $\varepsilon_{\mathfrak{g}}$ und $\varepsilon_{\mathfrak{g}'}$, auf deren Bestimmung es hier ankommt.

Die Berechnung dieser Größen aus Gleichung (3) — und eine weitere Gleichung für den Gangunterschied gibt es nicht — wäre nur dann möglich, wenn bekannte Beziehungen zwischen den $\varepsilon$-Werten beständen. Das ist aber nicht der Fall, denn diese Beziehungen

---

[1]) Waetzmann, Ann. d. Phys. **39**, 1042, 1912.

[2]) Bratke, ZS. f. Phys. **21**, 9, 1924.

könnten nur durch die Kenntnis der Aberrationskurve vermittelt werden, die aber gerade gesucht wird. Auch eine Kombination der Gangunterschiedswerte für gleiche Punkte der Interferenzerscheinung bei verschiedenen Spiegelstellungen, oder für verschiedene Punkte desselben Interferenzbildes führt nicht zur Elimination einzelner Unbekannten, weil dazu die Gesetzmäßigkeit der Änderung der $\varepsilon$-Werte bekannt sein müßte, die aber ebenfalls von dem unbekannten Korrektionszustand des optischen Systems abhängt.

Man erkennt daraus, daß im allgemeinen eine exakte Berechnung der gesuchten Größen nicht möglich sein wird. Indessen zeigt es sich, daß unter gewissen Bedingungen die Aberrationskurve mit einer solchen Annäherung festgestellt werden kann, daß die Fehler die bereits früher zugelassenen Abweichungen nicht übersteigen, daß also mit einer Genauigkeit der Resultate von $^1/_{2000}$ bis $^1/_{3000}$ der Brennweite gerechnet werden kann.

Das Näherungsverfahren läuft darauf hinaus, die vier unbekannten Größen in Gleichung (3) durch eine mittlere zu ersetzen. Das ist offenbar um so eher möglich, je weniger je vier zusammengehörende $\varepsilon$-Werte voneinander abweichen bzw. je weniger verschieden die Höhen $\mathfrak{h}$, $\mathfrak{h}'$, $\mathfrak{g}$ und $\mathfrak{g}'$ sind, in denen ein interferierendes Strahlenpaar das optische System durchsetzt.

Um diese Bedingung zu erfüllen, muß zunächst das den Abstand der Strahlen bestimmende $a_0$, d. h. die Dicke der planparallelen Platte so gering wie möglich genommen werden. Aus den Gleichungen (4) des I. Teiles erkennt man ferner, daß die Höhen $\mathfrak{h}$ und $\mathfrak{h}'$ und damit auch $\mathfrak{g}$ und $\mathfrak{g}'$ absolut genommen um so weniger voneinander abweichen, je größer $\mathfrak{E}$ im Verhältnis zur Brennweite $\mathfrak{f}$ des Systems gewählt wird, d. h. man muß aus möglichst großer Entfernung vom optischen System $L$ beobachten. Welche Werte für $a_0$ und $\mathfrak{f}/\mathfrak{E}$ noch zulässig sind, wird sich ganz nach der Größe der Aberrationen des optischen Systems richten. An Beispielen wird dies später näher untersucht werden.

Es mag nun in Gleichung (3) zunächst gesetzt werden:

$$\varepsilon_{\mathfrak{h}'} + \varepsilon_{\mathfrak{g}'} = 2\,\varepsilon_{\mathfrak{h}'_m} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{\mathfrak{h}} + \varepsilon_{\mathfrak{g}} = 2\,\varepsilon_{\mathfrak{h}_m},$$

wobei $\mathfrak{h}'_m = \dfrac{\mathfrak{h}' + \mathfrak{g}'}{2}$ und $\mathfrak{h}_m = \dfrac{\mathfrak{h} + \mathfrak{g}}{2}$ sein möge.

Diese Vereinfachung kommt offenbar auf eine Approximation der wahren Aberrationskurve durch einen Polygonzug hinaus, und es wird demgemäß die Mittelung um so eher erlaubt sein, je geradliniger die Aberrationskurve zwischen $\mathfrak{h}'$ und $\mathfrak{g}'$, bzw. $\mathfrak{h}$ und $\mathfrak{g}$ verläuft, was

wiederum um so eher der Fall ist, je kleiner $a_0$ im Verhältnis zur Krümmung der Kurve ist.

Betrachtet man daraufhin die in den Fig. 4 und 8 des I. Teiles dargestellten Aberrationskurven, so erkennt man, daß für $a_0 = 2{,}33$ mm die Annäherung gut wäre, während sie für $a_0 = 7{,}24$ mm unbrauchbare Werte liefern würde. Der Fehler, der bei Benutzung der dünnen Lummerplatte ($a_0 = 2{,}33$ mm) durch die Vereinfachung entstehen würde, dürfte $^1/_{5000}$ der Brennweite kaum übersteigen.

Zur weiteren Vereinfachung mag in Gleichung (3) für den Faktor $(e_g + e_{g'})$ näherungsweise $(e_{b'_m} + e_{b_m})$ gesetzt werden.

Der dadurch bedingte Fehler ist wieder abhängig von der Größe von $a_0$ und vor allem von dem Anstieg der Aberrationskurve.

Tabelle 2.

Einzellinse $f = 95$ mm; $a_0 = 2{,}33$ mm.

| | Spiegelstellung $e_0 = 0$. | | | | Spiegelstellung $e_0 = -5$. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $b'$ | $+ e_{b'_m} + e_{b_m}$ | $a_0 (e_g + e_{g'})$ | $a_0 (e_{b_m} + e_{b'_m})$ | Fehler in Bruchteilen von $f$ | $+ e_{b'_m} + e_{b_m}$ | $a_0 (e_g + e_{g'})$ | $a_0 (e_{b_m} + e_{b'_m})$ | Fehler in Bruchteilen von $f$ |
| 18 | 7,08 | 18,60 | 16,50 | $^1/_{3000}$ | — 3,56 | — 6,4 | — 8,3 | $^1/_{3500}$ |
| 16 | 5,69 | 15,10 | 13,25 | $^1/_{3300}$ | — 4,82 | — 9,5 | — 11,2 | $^1/_{3500}$ |
| 14 | 4,49 | 12,10 | 10,45 | $^1/_{3300}$ | — 5,98 | — 12,3 | — 13,8 | $^1/_{3500}$ |
| 12 | 3,40 | 9,40 | 7,93 | $^1/_{3100}$ | — 6,90 | — 14,8 | — 16,1 | $^1/_{3500}$ |
| 10 | 2,47 | 7,00 | 5,75 | $^1/_{3100}$ | — 7,75 | — 16,9 | — 18,0 | $^1/_{3500}$ |
| 8 | 1,67 | 4,90 | 3,90 | $^1/_{3300}$ | — 8,47 | — 18,8 | — 19,7 | $^1/_{3700}$ |
| 6 | 1,05 | 3,30 | 2,46 | $^1/_{3500}$ | — 9,06 | — 20,4 | — 21,1 | $^1/_{3500}$ |
| 4 | 0,56 | 1,89 | 1,32 | $^1/_{3400}$ | — 9,50 | — 21,5 | — 22,0 | $^1/_{3600}$ |
| 2 | 0,25 | 0,93 | 0,59 | $^1/_{6300}$ | — 9,77 | — 22,4 | — 22,7 | $^1/_{3900}$ |
| 0 | 0,08 | 0,37 | 0,19 | $^1/_{4700}$ | — 9,93 | — 23,0 | — 23,15 | $^1/_{3000}$ |
| — 2 | 0,06 | 0,05 | 0,15 | $^1/_{6300}$ | — 9,95 | — 23,25 | — 23,2 | $^1/_{4700}$ |
| — 4 | 0,20 | 0,19 | 0,47 | $^1/_{4700}$ | — 9,82 | — 23,2 | — 22,9 | $^1/_{3900}$ |
| — 6 | 0,47 | 0,58 | 1,10 | $^1/_{3700}$ | — 9,57 | — 22,7 | — 22,2 | $^1/_{3800}$ |
| — 8 | 0,91 | 1,37 | 2,12 | $^1/_{3500}$ | — 9,16 | — 22,0 | — 21,3 | $^1/_{3500}$ |
| — 10 | 1,50 | 2,49 | 3,50 | $^1/_{3200}$ | — 8,61 | — 20,9 | — 20,0 | $^1/_{3400}$ |
| — 12 | 2,26 | 4,05 | 5,26 | $^1/_{2800}$ | — 7,92 | — 19,5 | — 18,4 | $^1/_{3400}$ |
| — 14 | 3,17 | 5,96 | 7,38 | $^1/_{3000}$ | — 7,11 | — 17,8 | — 16,5 | $^1/_{3300}$ |
| — 16 | 4,20 | 8,20 | 9,80 | $^1/_{3000}$ | — 6,18 | — 15,8 | — 14,3 | $^1/_{3400}$ |
| — 18 | 5,39 | 10,70 | 12,55 | $^1/_{3500}$ | — 5,10 | — 13,5 | — 11,8 | $^1/_{3400}$ |
| — 20 | 6,73 | 13,60 | 15,68 | $^1/_{2800}$ | — 3,82 | — 10,8 | — 8,9 | $^1/_{3300}$ |

In der Tabelle 2 sind die Fehler für die Einzellinse, deren Aberrationsanstieg sehr groß ist, für die beiden Spiegelstellungen $e_0 = 0$ und $-5$ mm ausgerechnet. Man sieht, daß trotz der besonders ungünstigen Aberrationskurve der Fehler im Mittel nur etwa $^1/_{3500}$ der Brennweite beträgt. Für andere zur Untersuchung benutzte Objekte blieb er bei $a_0 = 2{,}33$ mm wesentlich unter diesem Betrage.

Schließlich mag noch in Gleichung (3) gesetzt werden:

$$e_{h_m} + e_{h_m} = 2\,e_m.$$

Dem Mittelwerte $e_m$ sei die Höhe $h''_m = \frac{h'_m - h_m}{2}$ oder entsprechend Gleichung (4)

$$h''_m = \left(h'' + \frac{a_0}{2}\right)\left(1 + \frac{e}{f}\right) \tag{6}$$

zugeordnet.

Diese Mittelung wird um so eher erlaubt sein, je weniger die Höhen $h'_m$ und $h_m$ voneinander abweichen, d. h. je größer die Entfernung $\mathfrak{E}$ des Beobachtungsapparates im Verhältnis zur Brennweite genommen wird.

Die endgültige zur Berechnung der Aberrationskurve brauchbare Gleichung für $\Delta$ lautet nun:

$$\Delta_{h''} = \frac{a_0}{f^2}(2\,h'' + a_0)\,e_m, \tag{7}$$

worin $e_m$ für die Höhe $h''_m$ gilt, während $\Delta$ für die Höhe $h''$ zu nehmen ist, was durch den $\Delta$ angefügten Index besonders hervorgehoben sei.

Bedingungen für die Anwendbarkeit der Gleichung sind: 1. geringe Dicke der planparallelen Platte und 2. kleines Verhältnis $f/\mathfrak{E}$.

Beide Forderungen müssen um so mehr erfüllt sein, je stärker Anstieg und Krümmung der sphärischen Aberrationskurve des optischen Systems sind.

In Tabelle 3 ist an dem Beispiel der besonders stark unterkorrigierten Einzellinse mit $a_0 = 2{,}33$ mm und einem Verhältnis $f/\mathfrak{E} = {}^1/_{10}$ gezeigt, wie groß die Fehler insgesamt sein können, wenn man mit Gleichung (7) $e_n$ berechnet. Ausgegangen ist dabei von den in Tabelle 1 mit Gleichung (3) errechneten $\Delta$-Werten.

Die Fehler betragen in diesem als besonders ungünstig anzusprechenden Fall etwa ${}^1/_{1700}$ der Brennweite. Im allgemeinen wird man mit einer Genauigkeit von ${}^1/_{2000}$ bis ${}^1/_{3000}$ der Brennweite rechnen können.

Quantitative Bestimmung sphärischer Aberration. Es mag nun gezeigt werden, wie sich mit Hilfe der Gleichung (6) die gesuchte sphärische Aberrationskurve eines optischen Systems aus Interferenzbildern berechnen und konstruieren läßt.

Man wird dazu im wesentlichen den umgekehrten Weg von dem wählen, der früher zur Konstruktion der Interferenzkurven aus der bekannten Aberrationskurve führte. Es ist nun nicht notwendig, jeden einzelnen Punkt eines Interferenzbildes zur Berechnung heranzuziehen,

**Tabelle 3.**

**Fehler zwischen $\varepsilon_m$ berechnet und $\varepsilon_m$ gemessen bei Einzellinse $f = 95$ mm.**

| Spiegelstellung $\varepsilon_0 = 0$. | | | | | Spiegelstellung $\varepsilon_0 = 5$ mm. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mathfrak{y}''$ | $\mathfrak{y}''_m$ | $\varepsilon_m$ berechnet | $\varepsilon_m$ gemessen | Fehler | $\mathfrak{y}''_m$ | $\varepsilon_m$ berechnet | $\varepsilon_m$ gemessen | Fehler |
| 16,43 | 17,6 | 3,57 | 3,50 | im Mittel $^1/_{1700}$ der Brennweite | 16,65 | — 1,75 | — 1,85 | im Mittel $^1/_{1700}$ der Brennweite |
| 14,60 | 15,8 | 2,88 | 2,80 | | 14,92 | — 2,38 | — 2,45 | |
| 12,78 | 14,0 | 2,27 | 2,23 | | 13,20 | — 2,95 | — 3,00 | |
| 10,95 | 12,1 | 1,73 | 1,68 | | 11,47 | — 3,43 | — 3,50 | |
| 9,13 | 10,3 | 1,26 | 1,22 | | 9,75 | — 3,85 | — 3,90 | |
| 7,31 | 8,5 | 0,87 | 0,83 | | 8,03 | — 4,20 | — 4,26 | |
| 5,48 | 6,6 | 0,56 | 0,50 | | 6,29 | — 4,52 | — 4,54 | |
| 3,65 | 4,8 | 0,31 | 0,26 | | 4,56 | — 4,72 | — 4,75 | |
| 1,83 | 3,0 | 0,16 | 0,11 | | 2,84 | — 4,86 | — 4,90 | |
| 0 | 1,2 | 0,08 | 0,02 | | 1,10 | — 4,93 | — 4,99 | |
| — 1,83 | — 0,7 | 0,07 | 0,01 | | — 0,7 | — 4,93 | — 4,99 | |
| — 3,65 | — 2,5 | 0,13 | 0,10 | | — 2,4 | — 4,88 | — 4,92 | |
| — 5,48 | — 4,3 | 0,27 | 0,22 | | — 4,1 | — 4,77 | — 4,80 | |
| — 7,31 | — 6,2 | 0,48 | 0,45 | | — 5,9 | — 4,56 | — 4,60 | |
| — 9,13 | — 8,0 | 0,78 | 0,73 | | — 7,6 | — 4,29 | — 4,33 | |
| — 10,95 | — 9,8 | 1,16 | 1,10 | | — 9,3 | — 3,94 | — 4,00 | |
| — 12,78 | — 11,6 | 1,61 | 1,55 | | — 11,0 | — 3,54 | — 3,60 | |
| — 14,60 | — 13,5 | 2,13 | 2,07 | | — 12,8 | — 3,07 | — 3,12 | |
| — 16,42 | — 15,3 | 2,73 | 2,65 | | — 14,5 | — 2,53 | — 2,62 | |
| — 18,26 | — 17,10 | 3,39 | 3,30 | | — 16,3 | — 1,90 | — 2,00 | |

vielmehr läßt sich bereits aus den Abständen der Interferenzstreifen auf der $\mathfrak{y}''$-Achse der Interferenzbilder die gesuchte Aberrationskurve konstruieren, vorausgesetzt, daß das optische System keinen ausgeprägten Astigmatismus auf der Achse zeigt, was aber fast stets der Fall sein dürfte.

Praktisch geht man so vor, daß man auf dem Interferenzbild zunächst die $\mathfrak{y}''$-Achse festlegt, auf ihr die zu den Interferenzminimis gehörenden Entfernungen $\mathfrak{y}''$, etwa von der Mitte des Nullstreifens ab gerechnet, abmißt und mit diesen Werten die Gangunterschiedskurve konstruiert, aus der sich dann für alle Höhen $\mathfrak{y}''$ die zugehörigen $\Delta$ entnehmen lassen.

Aus Gleichung (7) folgen damit sofort die gesuchten $\varepsilon_m$-Werte, für die mit Gleichung (6) die zugehörigen Höhen $\mathfrak{y}''_m$ berechnet werden können, so daß die Aberrationskurve konstruiert werden kann.

Es genügt theoretisch die Rechnung für eine Spiegelstellung durchzuführen, indessen wird man zur Kontrolle und zur Erhöhung der Genauigkeit mehrere Stellungen betrachten.

In Gleichung (7) stecken die konstanten Größen $a_0$ und $f$. Während $a_0$ als Apparatkonstante genau festliegt, muß $f$ größtenteils erst bestimmt werden, was bei der erforderlichen Genauigkeit umständlich

sein kann und außerdem einen Unsicherheitsfaktor in die Rechnung bringt.

Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, kann man ein anderes Berechnungsverfahren anwenden, das nur Größen benutzt, die aus den Interferenzbildern bzw. aus den mit ihrer Hilfe konstruierten Gangunterschiedskurven entnommen werden können. Erforderlich dazu ist allerdings die Auswertung von mindestens zwei Interferenzbildern verschiedener Spiegelstellungen.

Benutzt wird dabei die Tatsache, daß sich der Gangunterschied in einer bestimmten Höhe $\mathfrak{h}''$ für gleiche Spiegelverschiebungen um praktisch gleiche Beträge ändert. Bei ideal abbildenden Systemen sind die Beträge sogar streng gleich, was man sofort aus der für diesen Fall gültigen Gangunterschiedsgleichung $\Delta = \frac{a_0}{f^2}(2\mathfrak{h}'' + a_0)\,\varepsilon$, in die $\varepsilon$ linear eingeht, folgern kann, wenn man berücksichtigt, daß für alle Höhen, in denen das interferierende Strahlenpaar das System durchsetzt, die genau gleiche Brennweite und damit die gleiche Spiegelentfernung $\varepsilon$ gilt.

Es sei nun gemäß Gleichung (7) bei einer bestimmten Spiegelstellung $\Delta_{\mathfrak{h}''} = \frac{a_0}{f^2}(2\mathfrak{h}'' + a_0)\,\varepsilon_m$. Verschiebt man den Spiegel um einen Millimeter, dann möge sich der Gangunterschied für die Höhe $\mathfrak{h}''$ um $d\Delta_{\mathfrak{h}''}$ ändern. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß $d\Delta_{\mathfrak{h}''}$ mit ausreichender Genauigkeit gleich dem Faktor $\frac{a_0}{f^2}(2\mathfrak{h}'' + a_0)$ gesetzt werden kann, womit sich dann die zur Berechnung von $\varepsilon_m$ einfache Beziehung ergibt:

$$\varepsilon_m = \frac{\Delta_{\mathfrak{h}''}}{d\Delta_{\mathfrak{h}''}}, \tag{8}$$

die genügend genaue Werte ergibt, wenn man $\varepsilon_m$ die gemäß Gleichung (6) zu berechnende Höhe $\mathfrak{h}''_m$ zuordnet.

$\Delta_{\mathfrak{h}''}$ ist aus den Interferenzbildern bzw. den entsprechenden Gangunterschiedskurven zu entnehmen. $d\Delta_{\mathfrak{h}''}$ kann, wie später näher gezeigt werden wird, mit Hilfe der aus zwei Interferenzbildern verschiedener Spiegelstellungen gewonnenen Gangunterschiedskurven in einfachster Weise bestimmt werden.

In Gleichung (6) geht $\varepsilon$ ein, für das man die Spiegelstellung zu wählen hat, deren Gangunterschiedskurve die Ordinatenachse in der betrachteten Höhe $\mathfrak{h}''$ schneidet. (In Fig. 4 wäre z. B. für die Höhe $\mathfrak{h}'' = 8$ mm $\varepsilon = -1$ mm zu nehmen.) Um nicht für jedes $\mathfrak{h}''$ ein verschiedenes $\varepsilon$ zu nehmen, genügt für die praktische Rechnung auch

ein gemittelter Wert. An einem Beispiel sei die Rechnung für die Einzellinse $f = 95$ praktisch durchgeführt.

In Tabelle 4 sind in Spalte 1 und 2 die aus Tabelle 1 entnommenen Werte für $\mathfrak{h}''$ und $\Delta$ aufgeführt. Spalte 3 gibt die Gangunterschiedsänderung für 1 mm Spiegelverschiebung wieder, berechnet aus den Gangunterschieden für die Spiegelstellungen $e = 0$ und $e = -5$ mm, also $d\Delta = \frac{\Delta_{e=0} - \Delta_{e=-5}}{5}$.

In Spalte 4 ist $e_m$ nach Gleichung (8), in Spalte 5 $\mathfrak{h}''_m$ nach Gleichung (6) mit einem mittleren $e = -2$ mm berechnet. In Spalte 6 sind die zu $\mathfrak{h}''_m$ gehörenden, aus der gegebenen Aberrationskurve entnommenen, wahren $e_m$-Werte eingetragen. Schließlich gibt Reihe 7 die Unterschiede in Millimetern zwischen den berechneten und wahren $e_m$-Werten wieder.

Tabelle 4. Einzellinse $f = 95$ mm.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mathfrak{h}''$ | $\Delta$ | $d\Delta$ | $e_m = \frac{\Delta}{d\Delta}$ | $\mathfrak{h}''_m$ | Wahre $e_m$-Werte für $\mathfrak{h}''_m$ | Abweichung zwischen 4 und 6 |
| 16,43 | 251,4 | 74,38 | 3,35 | 17,2 | 3,31 | 0,04 |
| 14,60 | 181,1 | 66,32 | 2,73 | 15,4 | 2,69 | 0,04 |
| 12,78 | 126,8 | 58,14 | 2,18 | 13,6 | 2,12 | 0,06 |
| 10,95 | 84,0 | 49,96 | 1,68 | 11,9 | 1,62 | 0,06 |
| 9,13 | 52,1 | 42,10 | 1,24 | 10,1 | 1,20 | 0,04 |
| 7,31 | 29,4 | 34,40 | 0,85 | 8,3 | 0,80 | 0,05 |
| 5,48 | 14,9 | 26,92 | 0,55 | 6,5 | 0,49 | 0,06 |
| 3,65 | 6,0 | 19,38 | 0,31 | 4,7 | 0,26 | 0,05 |
| 1,83 | 1,9 | 12,02 | 0,16 | 3,0 | 0,12 | 0,06 |
| 0 | 0,4 | 4,68 | 0,08 | 1,2 | 0,03 | 0,05 |
| — 1,83 | — 0,2 | — 2,66 | 0,07 | — 0,7 | 0,02 | 0,05 |
| — 3,65 | — 1,3 | — 9,98 | 0,13 | — 2,4 | 0,08 | 0,05 |
| — 5,48 | — 4,6 | — 17,36 | 0,26 | — 4,2 | 0,23 | 0,03 |
| — 7,31 | — 11,9 | — 24,78 | 0,48 | — 6,0 | 0,40 | 0,08 |
| — 9,13 | — 24,9 | — 32,24 | 0,77 | — 7,8 | 0,69 | 0,08 |
| — 10,95 | — 45,5 | — 39,90 | 1,14 | — 9,6 | 1,06 | 0,08 |
| — 12,78 | — 75,0 | — 47,82 | 1,57 | — 11,3 | 1,49 | 0,08 |
| — 14,60 | — 114,3 | — 55,80 | 2,05 | — 13,1 | 1,98 | 0,07 |
| — 16,43 | — 166,5 | — 64,12 | 2,60 | — 14,9 | 2,53 | 0,07 |
| — 18,26 | — 232,4 | — 72,26 | 3,20 | — 16,7 | 3,15 | 0,05 |

Sämtliche Werte in Millimetern.

Vergleicht man diese Fehlerwerte mit denjenigen der Tabelle 3, so erkennt man, daß beide von derselben Größenordnung sind, daß also Gleichung (8) die Aberrationskurve mit derselben Genauigkeit zu berechnen gestattet wie Gleichung (7).

Zum besseren Vergleich sind die Werte der Spalte 4 in die wahre Aberrationskurve der Fig. 4 mit kleinen Kreisen eingetragen. Die Übereinstimmung ist ganz augenscheinlich.

Zur Berechnung der $\varepsilon_m$-Werte sind errechnete $\Delta$-Werte bzw. Gangunterschiedskurven benutzt worden. Da aber, wie Fig. 4 zeigt, die aus den beobachteten Interferenzbildern konstruierten Gangunterschiedskurven praktisch mit den errechneten zusammenfallen, so würde man auch dieselben $\varepsilon_m$-Werte erhalten haben, wenn man die beobachteten $\Delta$-Werte benutzt hätte.

Das Resultat ist demnach, daß es möglich ist, aus den beobachteten Interferenzbildern eines optischen Systems dessen unbekannte sphärische Aberration quantitativ mit einer Genauigkeit zu berechnen, die abhängig ist im wesentlichen von der Dicke der benutzten planparallelen Platte und von dem Verhältnis der Beobachtungsweite $\mathfrak{E}$ zur Brennweite des Systems.

Im Durchschnitt wird man für einigermaßen gut korrigierte Systeme — andere kommen für derartig genaue Untersuchungen gar nicht in Frage — bei $a_0 = 2{,}33$ mm und $f/\mathfrak{E} = {}^1/_{10}$, mit einer Genauigkeit von ${}^1/_{2000}$ bis ${}^1/_{3000}$ der Brennweite zu rechnen haben. Bratke und Waetzmann[1]) haben darauf hingewiesen, daß man durch Umänderung der Versuchsanordnung die Genauigkeit der Methode wird steigern können.

3. Quantitative Bestimmung chromatischer Aberrationen. Will man für ein optisches System zunächst qualitativ einen Überblick über seinen chromatischen Korrektionszustand erhalten, so kann man etwa in der Weise verfahren, wie es Waetzmann[2]) in § 3 seiner Arbeit angegeben hat.

Um die chromatischen Abweichungen auch quantitativ kennenzulernen, insbesondere auch die chromatischen Differenzen der sphärischen Aberration des Systems, nimmt man für eine oder mehrere bestimmte Spiegelstellungen die Interferenzbilder für verschiedene Farben auf und wertet sie genau so wie im vorigen Abschnitt beschrieben aus. Man bekommt dann z. B. für zwei Wellenlängen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ zwei Aberrationskurven, deren Abstände voneinander direkt die wahren chromatischen Differenzen für alle Zonen des optischen Systems wiedergeben.

---

[1]) Bratke und Waetzmann, ZS. f. Phys. **12**, 253, 1922.
[2]) Waetzmann, a. a. O.

Während das qualitative Verfahren nur für sichtbares Licht anzuwenden ist, kann das quantitative auch für die noch photographisch wirksamen Strahlen benutzt werden. Bedingung ist hierbei, daß das Licht hinreichend homogen ist, so daß — besonders bei Systemen mit starken chromatischen Abweichungen — nach den Rändern der

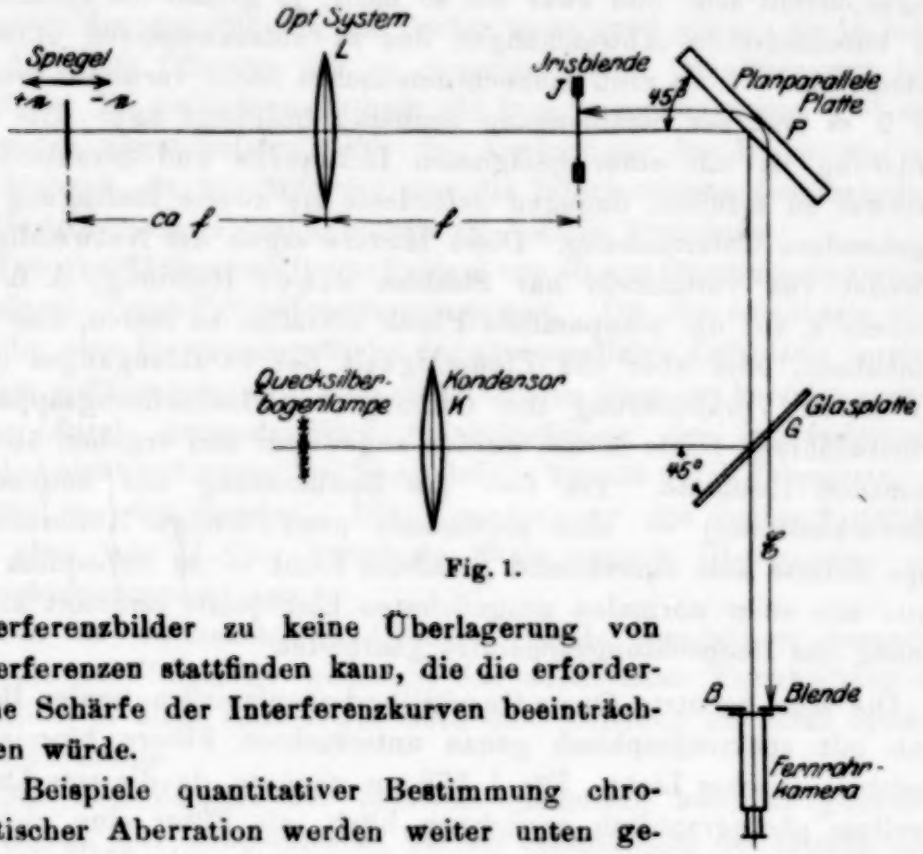



Fig. 1.

Interferenzbilder zu keine Überlagerung von Interferenzen stattfinden kann, die die erforderliche Schärfe der Interferenzkurven beeinträchtigen würde.

Beispiele quantitativer Bestimmung chromatischer Aberration werden weiter unten gegeben.

4. Versuchsanordnung und experimentelle Resultate. a) Anordnung und Einstellung der Apparate. Der zu den Versuchen benutzte experimentelle Aufbau war im allgemeinen so, wie ihn Fig. 1 schematisch wiedergibt.

Von der Quecksilberlichtbogenlampe wird durch die Kondensorlinse $K$ Licht über die einfache, durchsichtige Glasplatte $G$ auf die planparallele Platte $P$ geleitet. Von hier, an Vorder- und Rückseite reflektiert, gelangt es durch die in etwa Brennweitenentfernung f von dem zu untersuchenden optischen System $L$ stehende Blende $J$ auf den in der Richtung der optischen Achse von $L$ verschiebbaren Spiegel, von dem es zurückgeworfen seinen Weg durch $L$ und $J$ auf $P$ nimmt, um von dort abermals reflektiert durch $G$ hindurch in die Öffnung $B$ des Beobachtungsapparates zu gelangen. Man kann die

in der Brennebene von $L$, also etwa am Ort der Blende $J$, auftretende Interferenzerscheinung mit bloßem Auge oder objektiv mit einem kleinen Fernrohr beobachten. Zur photographischen Aufnahme wurde eine kleine selbstgefertigte Fernrohrkamera benutzt.

Um scharfe Interferenzkurven zu erhalten, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein, und zwar um so mehr, je größer die sphärischen und chromatischen Abweichungen des zu untersuchenden optischen Systems sind: 1. es muß monochromatisches Licht verwandt werden, und 2. es muß der Strahlengang eindeutig bestimmt sein. Die erste Forderung ist mit einer geeigneten Lichtquelle und Strahlenfiltern unschwer zu erfüllen, dagegen erforderte die zweite Bedingung eine eingehendere Untersuchung. Diese letztere ergab die Notwendigkeit, entweder von vornherein nur Strahlen einer Richtung, d. h. von gleichem $\varepsilon$, auf die planparallele Platte auffallen zu lassen, also etwa Sonnenlicht, oder aber die Eindeutigkeit des Strahlenganges durch sehr starke Verkleinerung der Öffnung des Beobachtungsapparates herbeizuführen. Beide Mittel wurden angewandt und ergaben übereinstimmende Resultate. Da aber die Beobachtung mit Sonnenlicht (Uhrwerkheliostat) — eine sogenannte punktförmige Kohlenbogenlampe lieferte kein ausreichend paralleles Licht — zu unbequem war, wurde mit einer normalen ausgedehnten Lichtquelle und mit kleiner Öffnung des Beobachtungsapparates gearbeitet.

Die stets benutzte Quarz-Quecksilberbogenlampe normaler Bauart ergab mit spektrographisch genau untersuchten Filtern hinreichend monochromatisches Licht. Für $\lambda$ 578 m$\mu$ genügte, da die rote Quecksilberlinie photographisch unwirksam blieb, als Filter eine nicht zu starke Eosinlösung. Für $\lambda$ 435 m$\mu$ wurde eine schwache Methylviolettlösung, kombiniert mit einer starken Chininsulfatlösung, verwandt, für $\lambda$ 405 m$\mu$ Methylviolett in so starker Konzentration, daß die Linien bei 435 m$\mu$ ausgelöscht wurden, dazu eine schwache Chininsulfatlösung zur Abschirmung von $\lambda$ 365 m$\mu$. Auch selbst angefertigte Gelatinefilter fanden Anwendung. Die Filter wurden anfänglich vor die enge Blende des Beobachtungsapparates gesetzt. Da es aber nicht ganz sicher war, ob sie dort nicht eine verzerrende Wirkung auf die Interferenzkurven ausübten, wurden sie später direkt vor die Quecksilberbogenlampe gebracht.

Zu den Untersuchungen standen leider nur zwei planparallele Platten von 10,31 mm und 3,16 mm Dicke, aus Lummerschen Interferenzspektroskopen entnommen, zur Verfügung. Der Brechungsquotient der ersteren war bekannt; er betrug im Mittel für Licht von $\lambda$ 578 m$\mu$

bis $\lambda$ 405 m$\mu$ $n = 1{,}59$, womit sich das zugehörige $a_0 = \frac{d \sin \varphi}{\sqrt{n^2 - \sin 2\varphi}}$ bei einem Einfallwinkel von $\varphi = 45^0$ zu 7,24 mm berechnete. Für die dünne Platte war $n$ nicht bekannt, weshalb die hier allein interessierende Größe $a_0$ auf eine besondere Weise direkt gemessen wurde. Sie ergab sich zu $a_0 = 2{,}33$ mm. Die Höhe der Platten, besonders die der dünnen, war leider nicht groß genug, um in jedem Fall die volle Öffnung der zu untersuchenden Objektive mit Licht zu füllen. Es erscheinen deshalb die Interferenzbilder zum Teil oben und unten abgeschnitten. Für die Auswertung der Bilder war dies kein Mangel, da zur Messung nur die Interferenzstreifenabstände in der Horizontalebene herangezogen zu werden brauchen.

Der oberflächenversilberte Spiegel von 40 mm Durchmesser stammte aus einem Perot-Fabry-Interferenzapparat. Da die versilberte Seite dort die eine Begrenzungsfläche der planparallelen Luftplatte darstellt, also als vollkommen eben angesehen werden kann, so konnten etwaige Fehler durch unregelmäßige Spiegelreflexion der interferierenden Strahlen nicht auftreten. Die Spiegelebene konnte durch Feinverstellung beliebig geneigt werden. Die Verschiebung des Spiegels geschah über eine mit Nonius versehene Skale mittels Übertragung vom Beobachtungsapparat aus.

Das zu untersuchende Objektiv wurde von einem besonders konstruierten Ringstativ gehalten, das außer einer Verschiebung des Objektivs in allen Richtungen auch eine Drehung um seine optische Achse gestattete.

Die zum Zwecke der besseren Justierung und der genaueren Feststellung des Bildmaßstabes bei der Ausmessung der Interferenzen verstellbar angebrachte Irisblende $J$ stammte aus einem photographischen Objektiv mit 40 mm größter Öffnung.

Als Glasplatte $G$ wurde eine auf einem drehbaren Tischchen montierte dünne Spiegelglasplatte benutzt. Irgend eine schädliche Beeinflussung der Interferenzerscheinung durch die Platte hat sich niemals gezeigt.

Zur direkten Beobachtung wurde ein nach allen Richtungen genau verstellbares, terrestrisches Fernrohr mit Okularmikrometer benutzt, dessen Objektiv eine Brennweite von 220 mm besaß. Unmittelbar vor dem Objektiv war eine mit verschiedenen Öffnungen versehene, drehbare Blende angebracht. Es war ganz auffallend, um wieviel schärfer die Interferenzkurven, besonders nach den Rändern zu, mit Verkleinerung der Blende wurden. Zu photographischen Aufnahmen konnte das Okularmikrometer durch eine kleine Kamera ersetzt werden.

Um den von der Theorie geforderten Strahlengang zu verwirklichen, war eine sehr genaue Justierung der gesamten Anordnung erforderlich. Dabei mußte auf zwei Punkte besonderer Wert gelegt werden: 1. daß die optischen Achsen des zu untersuchenden Systems und des Beobachtungsapparates unter Berücksichtigung des an der planparallelen Platte gebrochenen Strahlenganges miteinander koinzidierten, und 2. daß die Spiegelebene auf der so geschaffenen gemeinsamen Achse senkrecht stand.

Nach mehrfachen Versuchen hatte sich schließlich eine besonders entwickelte optische Justierungsmethode als sehr genau und zweckmäßig erwiesen. Sie beruhte im wesentlichen darauf, daß mittels kleiner, behelfsmäßig an Kondensorlinse, Glasplatte, planparalleler Platte und Spiegel angebrachten Blenden, sowie der kleingestellten Iris $J$ und der geringsten Öffnung des Beobachtungsapparates ein zentrales, dünnes Lichtbündel herausgeblendet wurde, mit dessen Hilfe die Senkrechtstellung des dieses Lichtbündel reflektierenden Spiegels auf der optischen Achse des Beobachtungsapparates erfolgte. Nach Entfernen der behelfsmäßigen Blenden und Einsetzen des zu untersuchenden Objektivs wurde dann mit der Irisöffnung und ihrem Spiegelbild sowie mit den an den einzelnen Linsenflächen des optischen Systems $L$ auftretenden Spiegelreflexen die Koinzidenz der optischen Achsen von $L$ und $B$ herbeigeführt. Öffnete man nach dieser Einstellung die Irisblende zur normalen Größe, so zeigte sich größtenteils an dem exakten Verlauf der Interferenzkurven beim Verschieben des Spiegels, daß die Justierung eine vollkommene war.

Die Auswertung der photographisch aufgenommenen Interferenzbilder war abhängig von der genauen Bestimmung der Interferenzkurvenabstände in der Horizontalebene, d. h. auf dem größten Durchmesser der Bilder. Die Messung geschah direkt im Negativ mikrometrisch mit einer Teilmaschine, die 1/300 mm ohne Nonius abzulesen gestattete. Die Schärfe der Interferenzstreifen war im Durchschnitt so, daß die Einstellung auf etwa $\pm 3$ Skalenteile der Teilmaschine, d. h. auf $+1/100$ mm für das Negativ genau geschehen konnte. Eine Fehlerrechnung ergab, daß diese Unsicherheit innerhalb der Grenzen blieb, die durch die bereits in den Gleichungen steckenden Vernachlässigungen gegeben sind.

b) Beispiele zur quantitativen Auswertung von Interferenzbildern. An drei Objektiven mit verschiedenen Brennweiten mag die praktische Anwendung der Methode gezeigt werden.

Zu den Rechnungen wurde durchweg die einfache Gleichung (8) benutzt.

In allen Beispielen ist die dünne Lummerplatte ($a_0 = 2{,}33$ mm) angewandt, so daß die eine der oben abgeleiteten Bedingungen für die quantitative Auswertung stets erfüllt war. Demzufolge zeigten auch alle Interferenzbilder nahezu symmetrisch zum Nullstreifen verlaufende Kurven. Über die Verwirklichung der zweiten Bedingung — kleines Verhältnis $f/\mathfrak{E}$ — wird bei den einzelnen Beispielen diskutiert werden. Beschränkte Raumverhältnisse und Aufbauschwierigkeiten erlaubten nicht, $\mathfrak{E}$ beliebig groß zu wählen. Es wurde infolgedessen in allen drei Fällen aus $\mathfrak{E} = 1000$ mm Entfernung beobachtet.

Als erstes Beispiel mag die Bestimmung der sphärischen und chromatischen Aberration an einer einfachen Fernrohrlinse von 485 mm Brennweite gezeigt werden. Benutzt wurden dabei die Hg-Linien $\lambda$ 578 und 405 m$\mu$. Nach Ausmessen der bei je zwei in verhältnismäßig großer Entfernung vor und hinter dem Brennpunkt des Objektivs liegenden Spiegelstellungen gewonnenen photographischen Aufnahmen (Messung der Abstände der Interferenzkurven in der Horizontalebene) wurden in der früher angegebenen Weise die Gangunterschiedskurven konstruiert. Mit Hilfe dieser Kurven und Gleichung (8) ergaben sich die aus Tabelle 5 ersichtlichen Werte $\Delta_{b''}$, $d\Delta_{b''}$ und $\varepsilon_m$. Als Spiegelstellungen waren — gerechnet von einem willkürlich gewählten Nullpunkt aus — genommen für $\lambda$ 578 m$\mu$ 130 bzw. 190 mm, für $\lambda$ 405 m$\mu$ 146 bzw. 196 mm, so daß die Spiegelverschiebungen 60 und 50 mm betrugen.

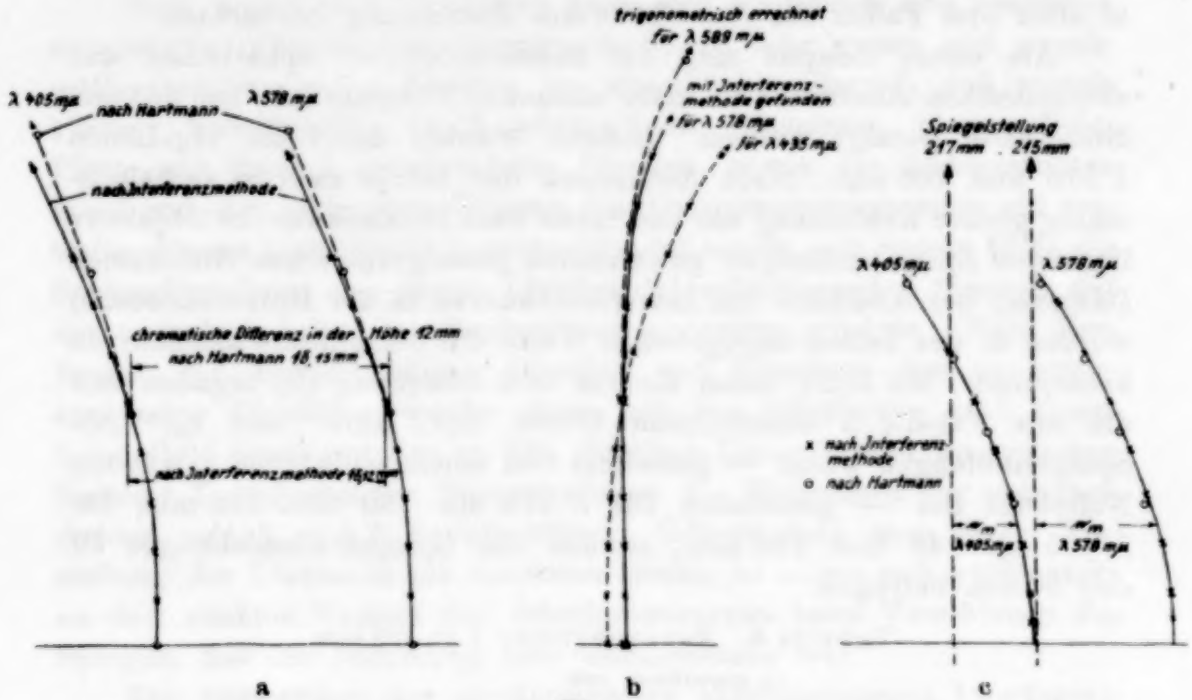
Tabelle 5. Fernrohrlinse $f = 485$ mm.

| $\varepsilon_m$ gerechnet von Spiegelstellung 190 mm | | | $\varepsilon_m$ gerechnet von Spiegelstellung 196 mm | | | $b''_m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ 578 m$\mu$ | | | $\lambda$ 405 m$\mu$ | | | |
| $\Delta_{b''}$ | $d\Delta_{b''}$ | $\varepsilon_m$ | $\Delta_{b''}$ | $d\Delta_{b''}$ | $\varepsilon_m$ | |
| 176 | 6,95 | 25,35 | 165 | 10,86 | 15,18 | 20,0 |
| 158 | 6,14 | 25,75 | 147,5 | 9,45 | 15,62 | 17,5 |
| 138 | 5,28 | 26,10 | 129 | 8,08 | 15,98 | 15,0 |
| 116 | 4,40 | 26,40 | 108,5 | 6,67 | 16,28 | 12,5 |
| 93,5 | 3,51 | 26,60 | 88,5 | 5,35 | 16,54 | 10,0 |
| 70,5 | 2,63 | 26,80 | 66,5 | 3,97 | 16,75 | 7,5 |
| 47 | 1,75 | 26,85 | 44 | 2,62 | 16,80 | 5,0 |
| 23,5 | 0,88 | 26,85 | 22 | 1,31 | 16,80 | 2,5 |

$\varepsilon_m$ und $b''_m$ in Millimetern.

Die den $\varepsilon_m$-Werten zuzuordnenden Höhen $b''_m$ sind nach Gleichung (6) berechnet, in der für $\varepsilon$ der Mittelwert Null gesetzt wurde, da die Spiegelstellungen ebensoviel vor wie hinter der Brennweite des Objektivs lagen.

$\varepsilon_m$ graphisch in Abhängigkeit von $\mathfrak{h}''_m$ aufgetragen ergibt die in Fig. 2a dargestellten Aberrationskurven. Zum Vergleich sind die mittels der Hartmannschen Methode experimentell gewonnenen Aberrationswerte mit kleinen Kreisen eingezeichnet. Die letzteren Werte beginnen erst von $\mathfrak{h}''_m = 12$ mm an, weil die Hartmannsche Methode, da sie auf dem Schneiden von Strahlen beruht, für die inneren Zonen direkt keine brauchbaren Werte liefern kann. Man erkennt eine




a b c

Fig. 2.

kleine systematische Abweichung, die offenbar davon herrührt, daß das Verhältnis $\frac{f}{\mathfrak{E}} = \frac{485}{1000}$ zu groß ist. Daß trotz dieses außerordentlich ungünstigen Wertes die Abweichungen nur so gering sind, liegt daran, daß die Fernrohrlinse geringe sphärische Aberrationen und damit eine geringe Krümmung der Aberrationskurve aufweist.

Die große chromatische Differenz, die die Linse besitzt, beträgt für die Höhe $\mathfrak{h}''_m = 12$ mm nach Hartmann 16,15 mm, nach der Interferenzmethode 16,12 mm; die Werte stimmen also sehr gut überein.

Als zweites Beispiel diene das sphärisch sehr gut korrigierte Objektiv eines Zielfernrohrs von $f = 160$ mm. Beobachtet wurde mit $\lambda$ 578 m$\mu$. Die Auswertung der Interferenzbilder erfolgte in derselben Weise wie beim ersten Beispiel. Tabelle 6 gibt die erhaltenen Werte wieder, und in Fig. 2b ist die damit gewonnene sphärische Aberrations-

kurve dargestellt. Zum Vergleich ist die für das Objektiv trigonometrisch für $\lambda$ 589 m$\mu$ errechnete Kurve eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist sehr gut, zumal die durch den Unterschied von $\lambda$ bedingten geringen Abweichungen im richtigen Sinne erfolgen (siehe die für $\lambda$ 435 m$\mu$ angedeutete Kurve).

Tabelle 6. Zielfernrohrlinse $\mathfrak{f} = 160$ mm, $\lambda$ 578 m$\mu$.

| $\Delta\mathfrak{b}''$ | $d\,\Delta\mathfrak{b}''$ | $\mathfrak{e}_m$ | $\mathfrak{b}_m''$ | $\Delta\mathfrak{b}''$ | $d\,\Delta\mathfrak{b}''$ | $\mathfrak{e}_m$ | $\mathfrak{b}_m''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 170 | 61,6 | 2,77 | 20 | 76,5 | 31,3 | 2,43 | 10 |
| 146 | 55,7 | 2,62 | 18 | 61 | 25,2 | 2,43 | 8 |
| 126 | 49,7 | 2,53 | 16 | 46 | 18,9 | 2,43 | 6 |
| 108,5 | 43,5 | 2,49 | 14 | 30,5 | 12,5 | 2,43 | 4 |
| 92 | 37,5 | 2,46 | 12 | 15,25 | 6,25 | 2,43 | 2 |

$\mathfrak{e}_m$ und $\mathfrak{b}_m''$ in Millimetern.

Als drittes Beispiel möge die bereits in den vorangegangenen Betrachtungen des ersten Teiles zum Vergleich herangezogene Einzellinse von $\mathfrak{f} = 95$ mm gewählt werden. Es soll damit die Zuverlässigkeit der Methode insofern gezeigt werden, als die zur Auswertung benutzten Interferenzbilder unabhängig von früheren Beobachtungen nach vollständig neuer Justierung der Anordnung aufgenommen wurden.

Auswertung und Berechnung geschah in der üblichen Weise. Das Verhältnis $\frac{\mathfrak{f}}{\mathfrak{E}} = \frac{95}{1000}$ hatte den früher als mindest erforderlich ermittelten Wert, und es ist damit eine gute Übereinstimmung der hier berechneten mit den zum Vergleich herangezogenen, nach der Hartmannschen Methode gefundenen Werten zu erwarten. In der

Tabelle 7. Einzellinse $\mathfrak{f} = 95$ mm.

| | $\mathfrak{e}_m$ gerechnet von Spiegelstellung 215,5 mm | | | $\mathfrak{e}_m$ gerechnet von Spiegelstellung 217 mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ 578 m$\mu$ | | | $\lambda$ 405 m$\mu$ | | | $\mathfrak{b}_m''$ |
| $\Delta\mathfrak{b}''$ | $d\,\Delta\mathfrak{b}''$ | $\mathfrak{e}_m$ | $\Delta\mathfrak{b}''$ | $d\,\Delta\mathfrak{b}''$ | $\mathfrak{e}_m$ | |
| 31 | 56,80 | 0,55 | — | — | — | 14 |
| 54,5 | 49,90 | 1,09 | — 3 | 80,50 | — 0,04 | 12 |
| 63,5 | 41,00 | 1,55 | 27 | 66,50 | 0,41 | 10 |
| 63 | 32,00 | 1,97 | 42,5 | 52,25 | 0,81 | 8 |
| 56,5 | 24,45 | 2,31 | 43,5 | 38,75 | 1,12 | 6 |
| 44,0 | 16,93 | 2,60 | 34,5 | 25,50 | 1,35 | 4 |
| 23,5 | 8,47 | 2,75 | 20 | 13,00 | 1,54 | 2 |
| 11,5 | 4,16 | 2,76 | 10 | 6,50 | 1,54 | 1 |

$\mathfrak{e}_m$ und $\mathfrak{b}_m''$ in Millimetern.

Tat zeigen Tabelle 7 und Fig. 2c (die Vergleichswerte sind mit kleinen Kreisen eingetragen), daß sowohl die Resultate für die sphärischen Aberrationen wie auch die für die chromatischen Differenzen mit großer Genauigkeit übereinstimmen, und man erkennt daraus die Brauchbarkeit der Interferenzmethode, sobald die als erforderlich erkannten Bedingungen für die quantitative Auswertung erfüllt sind.

c) Einige charakteristische Interferenzbilder, Feststellung von Inhomogenitäten in optischen Systemen, Untersuchung von Zylinderlinsen. Um zu zeigen, welche charakteristischen Formen die Interferenzkurven annehmen, seien noch die Aufnahmen an zwei Objektiven wiedergegeben.

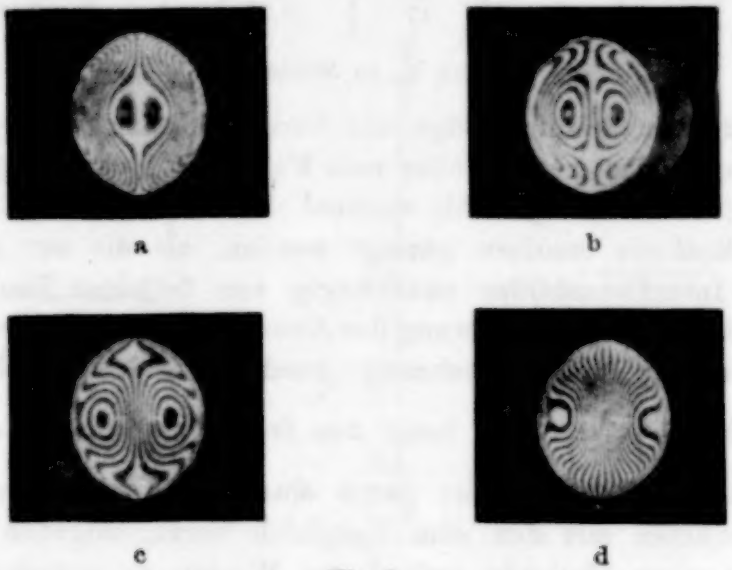



Fig. 3.

Die Bilder der Fig. 3 stammen von einem Anastigmaten $f:4{,}5$; $f = 150$ mm. Diese Interferenzkurven fallen unter die Klasse der bereits im ersten Teil (Fig. 8 bis 12) behandelten optischen Systeme, und zwar der für eine Randzone sphärisch korrigierten photographischen Objektive. Die sphärische Aberrationskurve des Systems entspricht etwa der in Fig. 8 wiedergegebenen, sie ist nur bedeutend ausgeprägter. Die Bilder wurden erhalten beim Verschieben des Spiegels in Schritten von 0,5 mm auf das Objektiv zu. In Fig. 3a steht der Spiegel nahezu im Brennpunkt der Achsenstrahlen des Anastigmaten, denn im mittleren Teil des Bildes sind die Kurven fast verschwunden. An der gleichzeitig vorhandenen großen Zahl der Kurven nach den Rändern zu erkennt man, daß die sphärischen Aberrationen verhältnismäßig stark sind.

In Fig. 4 sind die an dem Zielfernrohr $f = 160$ mm (siehe Fig. 2 b) gewonnenen Interferenzbilder wiedergegeben. Die Bilder wurden der Reihe nach beim Verschieben des Spiegels von einer Stellung außerhalb nach einer solchen innerhalb der Brennweite erhalten. An der Tatsache, daß die Quellpunkte außerhalb der Brennweite auftreten, erkennt man, daß das System sphärisch überkorrigiert ist, und aus dem geradlinigen, fast äquidistanten Verlauf der Interferenzkurven zwischen den Quellpunkten ersieht man, daß die Innenzonen des Objektivs nahezu ideal korrigiert sind. Fig. 4 gibt die Nullstellung wieder; die Breite des streifenlosen Teils im Verhältnis zur ganzen Öffnung des Systems zeigt, wieweit die Korrektion eine vollkommene ist.

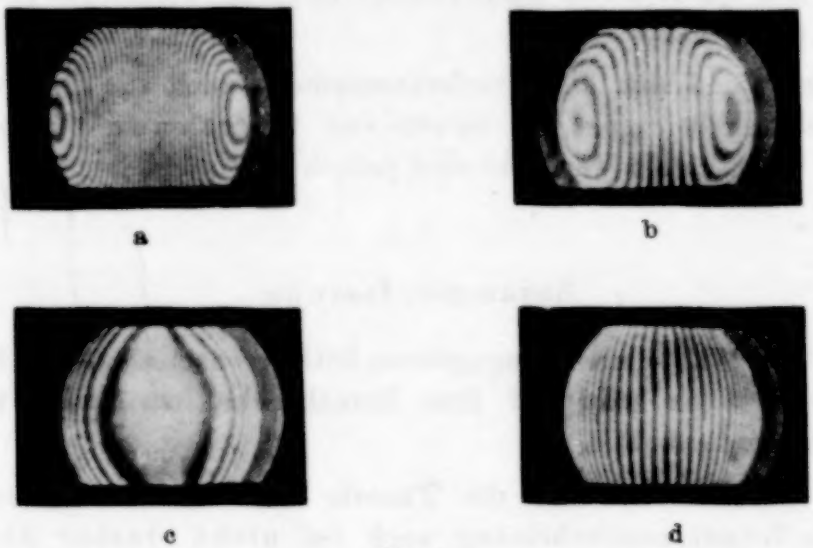



Fig. 4.

Auch Inhomogenitäten in optischen Systemen lassen sich mittels der Interferenzbilder gut auffinden. So erkennt man aus Fig. 5, daß an der Stelle, an der die sonst normal verlaufenden Kurven Knicke aufweisen, irgend ein Fabrikationsfehler im Objektiv vorhanden sein muß. Die Aufnahme stammt von einem Teleobjektiv $f : 6{,}8$; $f = 300$ mm, das im Handel als durchaus erstklassig gilt.

Welche bizarren Formen und Unstetigkeiten die Interferenzkurven aber bei schlechten Linsen aufweisen können, zeigt Fig. 6. Sie stammt von einer normalen Kondensorlinse von 160 mm Brennweite, die offenbar gröbere Material- und Schleiffehler besitzt.

Zur Untersuchung wurden auch Zylinderlinsen herangezogen, deren Interferenzbilder aus senkrechten, aber nicht äquidistanten Geraden bestanden. Die Abstände dieser Interferenzstreifen änderten

sich in genau der gleichen Weise wie früher gesetzmäßig mit der sphärischen Aberration der Linsen, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle der früheren Quellpunkte hier sogenannte Quellinien auf-

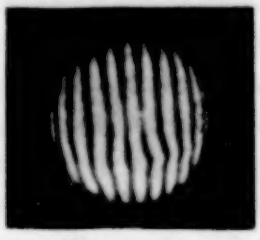


Fig. 5.

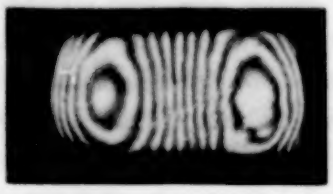


Fig. 6.

treten. Die quantitative Auswertung kann in derselben Weise geschehen wie früher.

Darauf, daß sich die Interferenzmethode auch zur Untersuchung von Hohlspiegeln eignet, ist bereits von Waetzmann[1]) hingewiesen worden. Quantitative Versuche sind jedoch hier nicht gemacht worden.

## Zusammenfassung.

Die von Waetzmann angegebene Interferenzmethode zur Prüfung optischer Systeme wird auf ihre Brauchbarkeit zu quantitativen Messungen untersucht.

Im ersten Teile wird die Theorie der der Methode zugrunde liegenden Interferenzerscheinung auch bei nicht idealer Abbildung des optischen Systems gegeben. Mit dieser Theorie werden Berechnungen von Interferenzkurven durchgeführt und die letzteren mit dem Experiment verglichen, wobei sich volle Übereinstimmung ergibt.

Im zweiten Teil wird gezeigt, daß es unter gewissen, aber stets zu erfüllenden Bedingungen möglich ist, rückwärts aus den beobachteten Interferenzkurven die sphärische und chromatische Aberration eines optischen Systems quantitativ zu bestimmen.

Sämtliche Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Breslau im Jahre 1921 ausgeführt. Die Anregung dazu

---

[1]) Über die Anwendung der Methode auf die Bestimmung von Linsenfehlern bei schiefen Büscheln wird demnächst von anderer Seite berichtet werden.

ging von Herrn Prof. Dr. E. Waetzmann aus. Ihm gestatte ich mir an dieser Stelle für seine Ratschläge und für das mir stets entgegengebrachte große Interesse herzlichen Dank zu sagen. Aus gleichem Grunde gebührt mein Dank auch Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. Lummer. Den größten Teil der zu den Versuchen gebrauchten Objektive hatten die Firmen Emil Busch, Rathenow, C. P. Goerz, Friedenau und Carl Zeiss, Jena, bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Die Vergleichsmessungen nach der Hartmannschen Methode wurden in dankenswerter Weise von C. P. Goerz, Friedenau, ausgeführt.

# Beziehung zwischen inneren Quantenzahlen und Intensitäten von Mehrfachlinien.

Von **H. C. Burger** und **H. B. Dorgelo** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Eingegangen am 8. März 1924.)

**Man kann für das Intensitätsverhältnis der Komponenten einer Mehrfachlinie einige empirische Regeln angeben, welche dieses Verhältnis eindeutig bestimmen. Die in der Weise berechneten Intensitäten werden von den bisher ausgeführten Messungen ohne Ausnahme bestätigt.**

1. Die kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichte Untersuchung[1]) des Intensitätsverhältnisses der Komponenten von mehrfachen Spektrallinien hat gezeigt, daß eine Gesetzmäßigkeit besteht, welche für die Quantentheorie des Atommodells bedeutend werden kann. Wir werden in dieser Arbeit den dort eingeschlagenen Gedankengang weiter verfolgen und dabei zeigen, daß sich für die Intensitäten der Komponenten ein einfaches Zahlenschema angeben läßt. Die Messung der Intensitäten von Spektrallinien muß also als völlig gleichwertig neben die Wellenlängenmessung gestellt werden. Zwar ist die Messung eines Intensitätsverhältnisses schwieriger und umständlicher als die einer Wellenlänge und die bei der Intensitätsmessung erreichte Genauigkeit ist daher viel kleiner als die Genauigkeit der Wellenlängenmessung, aber die Messung von Intensitäten von Spektrallinien ist erst seit kurzem in Angriff genommen und die Methoden, welche im Utrechter Institut ausgearbeitet sind, versprechen noch zahlreiche interessante Resultate.

Im folgenden werden wir uns vom Atom keine modellmäßige Vorstellung bilden, und nur annehmen, daß bei einem Übergang des Atoms von einem energiereicheren zu einem energieärmeren Zustand der Energieüberschuß gemäß der Bohrschen Frequenzbedingung als monochromatische Strahlung emittiert wird. Die Intensität einer Spektrallinie ist also proportional dem Produkt aus der Konzentration des Atoms im Anfangszustand und der Wahrscheinlichkeit des Sprunges vom Anfangs- zum Endzustand. Wie schon früher bemerkt[2]), sind zuerst diejenigen Spektrallinien untersucht worden, für die der Anfangszustand des Atoms derselbe ist, weil man dann erwarten kann,

[1]) Zs. f. Phys. **22**, 170, 1924.
[2]) Ebenda **13**, 206, 1923.

daß das Intensitätsverhältnis von äußeren Umständen unabhängig und für die Linien charakteristisch ist.

In der Tat haben die Messungen diese Erwartung bestätigt; das Intensitätsverhältnis von Komponenten einer Mehrfachlinie, bei dem das Atom denselben Anfangszustand hat, ist von den Anregungsbedingungen innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig. Man begegnet diesem Fall bei der zweiten N. S., wo das Anfangsniveau $s$ einfach und das Endniveau $p$ mehrfach ist. Bei den Dubletts der Alkalien wurde für das Intensitätsverhältnis gefunden 2:1, bei den Tripletts der Erdalkalien 5:3:1, bei einem Triplett des Sextettsystem von Mn 4:3:2 und bei einem Triplett des Oktettsystems von Mn 5:4:3. Daraus wurde geschlossen:

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten von Dubletts und Tripletts der zweiten N. S. ist gleich dem Verhältnis der Landéschen inneren Quantenzahlen $J$[1]) der Endniveaus. (Regel I.)

Nun ist es sehr merkwürdig, daß Regel I auch gültig in den Fällen ist, wo das Anfangsniveau mehrfach, aber so wenig getrennt ist, daß das Spektroskop die betreffende Multiplizität nicht aufzulösen vermag. So hat die Messung ergeben, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten in der ersten N. S. der Alkalien 2:1 ist, wenn die Trennung des $d$-Niveaus zu gering ist, um aufgelöst zu werden. Wenn man das $d$-Niveau als einfach betrachtet, gibt die Duplizität des $p$-Niveaus zwei Komponenten, deren Intensitäten sich in Übereinstimmung mit Regel I verhalten wie 2:1, d. h. wie die inneren Quantenzahlen der beiden Endniveaus.

Auch bei einer Linie der Bergmannserie des Calciums wurde Regel I bestätigt. Da das $b$-Niveau nicht getrennt war, bestand die Linie aus drei Komponenten, deren Intensitäten sich verhalten wie die inneren Quantenzahlen der Endniveaus $d$, d. h. das Verhältnis der Komponenten ist 7:5:3.

In diesen Fällen sind einige der Komponenten mehrfach aber nicht aufgelöst; deren Intensität ist also die Summe der Intensitäten der Komponenten mit gemeinsamem Endniveau. Die zuletzt genannte Gesetzmäßigkeit für den Fall des ungetrennten oberen Niveaus läßt also erwarten, daß auch in dem Fall der Trennung eine ähnliche Regelmäßigkeit bestehen muß. Die Summen der Intensitäten der

---

[1]) ZS. f. Phys. 22, 177, 1924 wurde schon bemerkt, daß das Intensitätsverhältnis auch mit den Sommerfeldschen inneren Quantenzahlen zu beschreiben ist. Eine Entscheidung zwischen beiden Ansichten ist nur auf Grund von modellmäßigen Betrachtungen möglich; nur einfachheitshalber werden hier die Landéschen Zahlen gewählt.

Komponenten einer Mehrfachlinie, welche mit Sprüngen des Atoms in einem gleichen Endzustand korrespondieren, verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen $J$ dieser Endzustände. (Regel II.)

Diese Regel, welche eine Verallgemeinerung von Regel I ist, wird bestätigt durch die Beobachtung eines zusammengesetzten Dubletts ($p\,d$) von Cäsium [1]). Nachher ist das Intensitätsverhältnis der Komponenten des zusammengesetzten Tripletts $1\,p - 2\,d$ von Ca gemessen worden, und war in vorzüglicher Übereinstimmung mit Regel II. Die Resultate der Messungen, die wir im folgenden noch gebrauchen werden, stellen wir hier zusammen. Die Intensität der stärksten Linie ist willkürlich gleich 100 gesetzt.

Tabelle 1.

| | $1\,p_1 - 2\,d_3$ | $1\,p_1 - 2\,d_2$ | $1\,p_1 - 2\,d_1$ | $1\,p_2 - 2\,d_3$ | $1\,p_2 - 2\,d_2$ | $1\,p_3 - 2\,d_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wellenlänge | 4456,61 | 4455,88 | 4454,77 | 4435,67 | 4434,95 | 4425,43 |
| Intensität $J$ | 1 | 18 | 100 | 19 | 54 | 25 |

Die Endniveaus sind $1\,p_1$, $1\,p_2$ und $1\,p_3$; die Summe der Intensitäten der Komponenten, die bei Sprüngen emittiert werden, welche in $1\,p_1$ enden, ist $1 + 18 + 100 = 118$; die betreffenden Summen für die Endniveaus $1\,p_2$ und $1\,p_3$ sind $19 + 54 = 73$ und 25. Nun besteht annähernd das Verhältnis:

$$118 : 73 : 25 = 5 : 3 : 1$$ [2])

und die inneren Quantenzahlen $J$ der Niveaus $1\,p_1$, $1\,p_2$ und $1\,p_3$ sind 5/2, 3/2 und 1/2, so daß man auch hier sieht, wie die Intensitäten nach Regel II mit den inneren Quantenzahlen zusammenhängen.

2. Es ist sehr wichtig zu bemerken, daß es möglich ist, ein Intensitätsverhältnis für die Komponenten des zusammengesetzten Dubletts und Tripletts anzugeben; bedeutet das doch, daß dieses Verhältnis auch dann eine für die betreffenden Komponenten charakteristische Zahl ist, wenn das Anfangsniveau der zu vergleichenden Komponenten verschieden ist. Schon Regel II deutet auf dieselbe Tatsache hin, welche besagt, daß das Verhältnis der Konzentrationen der Anfangsniveaus der Komponenten eine für diese Komponenten charakteristische Zahl ist, die nicht oder nur sehr wenig von den Anregungsbedingungen abhängt. Obwohl wir dieses Gesetz nur als ein Näherungsgesetz betrachten, das gültig ist, wenn die Energiedifferenz der betreffenden Niveaus genügend klein ist, werden wir es als streng gültig ansehen.

[1]) l. c., S. 173.

[2]) Zwar ist die Summe 118 etwas zu klein aber die Selbstumkehrung der stärkeren Linie erklärt das leicht.

Aus dieser Überlegung folgt, daß es Sinn hat nach den Intensitäten der Komponenten einer Mehrfachlinie der Hauptserie zu fragen. Diese Komponenten haben verschiedene Anfangsniveaus $p$, aber ein gemeinsames Endniveau $s$. Als erstes Beispiel nennen wir die Dubletts der Hauptserie der Alkalien. Für die $D$-Linien des Na ist von verschiedenen Forschern das Verhältnis 2:1 gefunden, und zwar ist die Linie $D_2$, deren innere Quantenzahl 2 ist, die stärkere. Das Verhältnis 2:1, das nach neuen biesigen Messungen auch in der Hauptserie von Cs annähernd zutrifft (100:55), wird oft durch die Selbstumkehrung ziemlich stark gedrückt, da die Konzentration der absorbierenden Atome im Endzustande so groß ist. Je mehr aber die Dichte des leuchtenden Stoffes verringert wird, desto mehr nähert sich das Verhältnis der Komponenten dem Werte 2:1. Die inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus $p$ sind 2 und 1, und es scheint also, daß in der Hauptserie die inneren Quantenzahlen des Anfangsniveaus die Intensitäten der Komponenten bestimmen. Diese Vermutung wird durch die Intensitäten vom Triplett $1s - 2p$ von Quecksilber bestätigt. Für die drei Komponenten wird von F. Paschen[1]) das Intensitätsverhältnis $10:6:2 = 5:3:1$ angegeben, welche Zahlen sich verhalten wie die inneren Quantenzahlen $J$ der Anfangsniveaus $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$. Da die Linie $1s - 2p$ im Ultraroten liegt und der Abstand der Komponenten klein ist, liefert die Untersuchung das Verhältnis der Intensitäten sofort als Verhältnis der Ausschläge des Galvanometers.

Eine Messung der Intensitäten der drei Komponenten $\lambda = 5208{,}42$, 5206,15 und 5204,51 von Cr hat ergeben, daß diese Intensitäten sich verhalten wie

$$100:72:45.$$

Diese Linie gehört zum Quintettsystem und hat als Symbol $1s^a - 2p^a$. Die $J$-Werte der Anfangsniveaus sind 7/2, 5/2 und 3/2 und die Intensitäten der drei Komponenten sind also auch bei dieser Hauptserienlinie den inneren Quantenzahlen $J$ proportional.

Wir haben also als Gegenstück zu Regel I: Das Intensitätsverhältnis der Komponenten von Mehrfachlinien der Hauptserie ist gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen $J$ der Anfangsniveaus (Regel III).

Da die Anfangsniveaus eine ähnliche Rolle spielen wie die Endniveaus, versuchen wir, Regel III verallgemeinernd, folgende Intensitätsregel für zusammengesetzte Multipletts aufzustellen:

---

[1]) F. Paschen, Ann d. Phys. 27, 558, 1908.

Die Summen der Intensitäten der Komponenten einer Mehrfachlinie, welche mit Sprüngen des Atoms von demselben Anfangszustande korrespondieren, verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen $J$ dieser Anfangszustände (Regel IV).

Diese Regel ist das Gegenstück zu Regel II, und wir behaupten, daß die Intensitäten der Komponenten jeder Mehrfachlinie beide Regeln befriedigen müssen.

Wir wollen beide Regeln prüfen an den auf S. 260 gegebenen Zahlen für die Linie $1p - 2d$ von Ca. Diese Zahlen stellen wir übersichtlich in der nachfolgenden Tabelle zusammen:

Tabelle 2.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $1p_1\left(\frac{5}{2}\right)$ | 1 | 18 | 100 |
| $1p_2\left(\frac{3}{2}\right)$ | 19 | 54 | 0 |
| $1p_3\left(\frac{1}{2}\right)$ | 25 | 0 | 0 |
| | $2d_3\left(\frac{3}{2}\right)$ | $2d_2\left(\frac{5}{2}\right)$ | $2d_1\left(\frac{7}{2}\right)$ |

Die Landéschen $J$-Werte sind hinter den Niveausymbolen zugefügt. Regel II sagt nun aus, daß die Summen der Horizontalreihen proportional den $J$-Werten der $p$-Niveaus sind, während nach Regel IV die Summen der Vertikalreihen sich verhalten müssen wie die $J$-Werte 3/2, 5/2, 7/2 der Anfangsniveaus $d$. Ersteres haben wir schon früher geprüft, das zweite besagt, daß die Proportionalität bestehen muß:

$$(1 + 19 + 25) : (18 + 54) : 100 = 3 : 5 : 7.$$

Zwar sind die stärkeren Linien etwas zu schwach, aber in Anbetracht der sicher nicht zu vernachlässigenden Selbstumkehrung, ist das zu erwarten und ist die Übereinstimmung genügend.

Es erübrigt sich hier auf die weiteren Messungsergebnisse einzugehen, weil wir diese später noch prüfen wollen. Nur sei hervorgehoben, daß die Regeln II und IV (und Regel I und III als Spezialfälle) ausnahmslos gültig sind.

3. Die Regeln II und IV, zusammen mit dem Auswahlprinzip, das gewisse Linien ausschließt, genügen nicht zur eindeutigen Bestimmung der Intensitäten der betrachteten Linien. Im letztgenannten Beispiel des vollständigen Tripletts muß man das Intensitätsverhältnis von sechs Komponenten bestimmen, d. h. die Zahl der unbekannten Größen ist fünf. Die Regeln II und IV geben jede eine Proportionalität für die drei genannten Summen und liefern also zusammen

vier Gleichungen. Hieraus erhellt, daß noch eine Gleichung fehlt, um die Intensitäten dem Verhältnis nach festzulegen. Um diese fehlende Gleichung zu finden, beschränken wir uns zunächst auf den einfacheren Fall des zusammengesetzten Dubletts. Die Regeln II und IV geben hier jede eine Gleichung und diese zwei Gleichungen genügen zur Bestimmung des Verhältnisses der Intensitäten der drei Komponenten des zusammengesetzten Dubletts. Wir schreiben das Resultat der einfachen Berechnung gleich hin für eine willkürliche Azimutalquantenzahl $k$ des Endniveaus; das Anfangsniveau hat die Azimutalquantenzahl $k+1$. Nimmt man $k = 1, 2, 3, \ldots$ so bekommt man die Intensitäten für die Serien $s\,p$, $p\,d$, $d\,b$, ... In der folgenden Tabelle ist die Summe der drei Intensitäten gleich Eins gesetzt:

Tabelle 3.

| | | |
|---|---|---|
| $\frac{k}{2k-1}$ | $\frac{1}{(2k-1)(2k+1)}$ | $\frac{2k^2+k-1}{(2k-1)(2k+1)}$ |
| $\frac{k-1}{2k-1}$ | $\frac{2k^2-k-1}{(2k-1)(2k+1)}$ | 0 |
| | $\frac{k}{2k+1}$ | $\frac{k+1}{2k+1}$ |

Die $J$-Werte der beiden Anfangsniveaus sind $k$ und $k+1$, die der Endniveaus $k-1$ und $k$. Es ist zweckmäßig, statt der inneren Quantenzahlen $J$, Brüche einzuführen, welche $J$ zum Zähler haben und deren Nenner die Summe der $J$-Werte aller Anfangs- bzw. Endniveaus ist. Diese Brüche sind in der Tabelle angegeben und werden in der Folge als „relative“ Quantenzahlen bezeichnet werden. In einer Tabelle von der Art der Tabelle 3 müssen nun die Summen der Intensitäten in jeder Horizontal- bzw. Vertikalreihe gleich der betreffenden beigeschriebenen relativen Quantenzahl sein. Wir wenden Tabelle 3 für die I$^e$ N. S. ($p\,d$) der Alkalien an. Das Intensitätsverhältnis der drei Komponenten gibt dann die Tabelle 3 für $k = 2$.

Tabelle 4.

| | | |
|---|---|---|
| $\frac{2}{3}(p_1)$ | 1 | 9 |
| $\frac{1}{3}(p_2)$ | 5 | 0 |
| | $\frac{2}{5}(d_2)$ | $\frac{3}{5}(d_1)$ |

Nur die Zähler der Intensitätsbrüche sind angegeben, der gemeinsame Nenner $(2k-1)(2k+1) = 3 \times 5 = 15$ ist fortgelassen. Nach Regeln II und IV muß also das Verhältnis der Intensitäten sein

$$9:5:1 = 100:55{,}5:11.$$

Die Beobachtung des zusammengesetzten Dubletts $1p - 5d$ von Cs hat ergeben:

$$100:60:12.$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung genügend und eine nochmalige Bestätigung der Regeln II und IV.

Um für das zusammengesetzte Triplett, und auch für verwickeltere Fälle, die Intensitäten vollständig zu bestimmen, generalisieren wir die Tabelle 3. Dazu bemerken wir, daß es eine Komponente gibt, deren Zähler, unabhängig von der Azimutalquantenzahl, gleich 1 ist. Es ist dies gerade die Komponente, welche nach der Sommerfeldschen Intensitätsregel[1]) die kleinste Intensität haben muß, da der Sprung der inneren Quantenzahl am meisten von dem Sprung der azimutalen Quantenzahl differiert. Verallgemeinernd wollen wir daher die Gültigkeit folgender Regel annehmen:

Die Intensität einer Komponente einer Mehrfachlinie, ausgedrückt in der Summe aller Komponenten als Einheit, ist ein rationeller Bruch, dessen Nenner das Produkt der Summen der inneren Quantenzahlen $J$[2]) von den Anfangs- bzw. Endniveaus ist. Der Zähler ist gleich 1 für diejenigen Kombinationen, bei denen der Sprung der inneren Quantenzahl am meisten vom Sprung der azimutalen Quantenzahl $k$ abweicht. (Regel V.)

In allen Fällen genügen Regel II, IV und V, um ohne weiteres die Intensitätsverhältnisse aller Komponenten einer Mehrfachlinie zu berechnen. Nach dem Auswahlprinzip sind gerade so viele Linien unterdrückt, daß die drei Regeln die genügende Zahl Gleichungen liefern.

In Tabelle 5 findet man für das zusammengesetzte Triplett, die in der angegebenen Weise berechneten Intensitäten für beliebige $k$.

Die Intensitätsbrüche lassen sich nach den Regeln II, IV und V sehr leicht aus den beigeschriebenen relativen Quantenzahlen ableiten; so ist z. B. der Intensitätsbruch $\frac{12k^2 - 12k - 9}{(6k-3)(6k+3)}$ sofort gleich der

[1]) Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 447, 448.

[2]) Bei dem Triplett, Quintett usw. wird, um Brüche zu vermeiden, statt $J$ die ganze Zahl $2J$ genommen.

Tabelle 5.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\frac{2k+1}{6k-3}$ | $\frac{1}{(6k-3)(6k+3)}$ | $\frac{11}{(6k-3)(6k+3)}$ | $\frac{12k^2+12k-9}{(6k-3)(6k+3)}$ |
| $\frac{2k-1}{6k-3}$ | $\frac{11}{(6k-3)(6k+3)}$ | $\frac{12k^2-14}{(6k-3)(6k+3)}$ | 0 |
| $\frac{2k-3}{6k-3}$ | $\frac{12k^2-12k-9}{(6k-3)(6k+3)}$ | 0 | 0 |
| | $\frac{2k-1}{6k+3}$ | $\frac{2k+1}{6k+3}$ | $\frac{2k+3}{6k+3}$ |

relativen Quantenzahl $\frac{2k-3}{6k-3}$, weil in der Horizontalreihe dieses Bruches keine anderen Zahlen mehr vorkommen.

Wir prüfen die Tabelle 5 zuerst für die ($p\,d$) Linie des Calciums, deren Intensitätsverhältnisse in Tabelle 2 gegeben sind. Die nach Tabelle 5 gefundenen Intensitäten für $k = 2$ rechnen wir um, so daß die stärkste Linie durch die Zahl 100 dargestellt wird, und bekommen in der Weise:

Tabelle 6.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $p_1$ | 1,6 | 17,5 | 100 |
| $p_2$ | 17,5 | 54,0 | 0 |
| $p_3$ | 22,2 | 0 | 0 |
| | $d_3$ | $d_2$ | $d_1$ |

Interessant ist auch die Linie $1\,d - 3\,b$ von Sr. Es war bei dieser Linie gerade noch möglich, die sechs Komponenten zu trennen, und deren Intensitäten zu messen. In der folgenden Tabelle sind die berechneten Intensitäten und die Messungsergebnisse (diese in Parenthese) zusammengestellt:

Tabelle 7.

| | | |
|---|---|---|
| 0,7 ($< 1$) | 8,1 (9) | 100 (100) |
| 8,1 (9) | 69,5 (69) | 0 |
| 46,7 (48) | 0 | 0 |

Für beide Mehrfachlinien geben die Regeln II, IV und V eine treffend gute Beschreibung der gemessenen Intensitäten.

Es liegen leider keine Messungen von Intensitäten der Komponenten von zusammengesetzten Quartetts, Quintetts usw. vor. Man kann aber in der angegebenen Weise die Intensitätsverhältnisse in allen diesen Fällen vorhersagen; wir geben das Resultat nur für das

Quartett in der folgenden Tabelle, in der auch die relativen Quantenzahlen gegeben sind und der gemeinsame Nenner $(4k-2)(4k+2)$ aller Intensitätsbrüche fortgelassen ist.

Tabelle 8.

| $\frac{k+1}{4k-2}$ | 0 | 1 | 5 | $4k^2+6k-4$ |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{k}{4k-2}$ | 1 | 6 | $4k^2+2k-7$ | 0 |
| $\frac{k-1}{4k-2}$ | 5 | $4k^2-2k-7$ | 0 | 0 |
| $\frac{k-2}{4k-2}$ | $4k^2-6k-4$ | 0 | 0 | 0 |
| | $\frac{k-1}{4k+2}$ | $\frac{k}{4k+2}$ | $\frac{k+1}{4k+2}$ | $\frac{k+2}{4k+2}$ |

4. Die Messungen betreffen bisher nur Linien, deren Komponenten ziemlich kleine Unterschiede in der Wellenlänge aufweisen. Das Verhältnis der Intensitäten der Komponenten ist dann annähernd gleich dem Verhältnis der Anzahl der entsprechenden Sprünge des Atoms, da das Energiequant $h\nu$, das bei jedem Sprung emittiert wird, für die Komponenten ungefähr gleich ist. Prinzipiell macht es aber einen bedeutenden Unterschied, ob unsere Regeln für die Intensitäten oder für die Sprungzahlen gelten. Das läßt sich nur durch die Messung der Intensitäten von weit entfernten Komponenten entscheiden, deren $h\nu$ sehr verschieden ist. Noch nicht veröffentlichte Messungen von Herrn W. J. H. Moll und einem von uns deuten darauf hin, daß beim Triplett $1p-1s$ von Quecksilber die Anzahl der Sprünge und nicht die Intensität den inneren Quantenzahlen proportional ist.

Es ist bemerkenswert, daß die Intensitäten nach den gegebenen Regeln, bei wachsendem Wert der Azimutalquantenzahl $k$ sich alle der Null nähern, ausgenommen die der Sommerfeldschen „starken" Übergänge, wo die Sprünge von $J$ und $k$ gleich sind. Die Komponenten, die den starken Übergängen entsprechen, nähern sich bei wachsendem $k$ demselben Grenzwert. Die korrespondenzmäßige Bedeutung dieser Extrapolation möge dahingestellt bleiben.

Februar 1924.

# Eine Bemerkung zu J. Petzoldts „Postulat der absoluten und relativen Welt".

Von **H. Fricke** in Berlin-Westend.

(Eingegangen am 18. März 1924.)

**Die Widerlegung des einen Zusammenhang zwischen Beobachterstandpunkt und Lichtgeschwindigkeit postulierenden Konstanzprinzips durch A. Müller beseitigt die für den substantiellen Äther aus der Relativitätstheorie abgeleiteten Schwierigkeiten. Faßt man den Äther als Kraftfeld und nicht als absoluten Raum auf, so lösen sich auch die von Petzoldt hervorgehobenen Widersprüche auf.**

In dem Artikel „Postulat der absoluten und relativen Welt" von J. Petzoldt[1]) findet sich die Behauptung: Das Konstanzprinzip, welches von A. Müller[2]) als logisch unhaltbar und mit den Tatsachen im Widerspruch stehend bezeichnet war, sei ein „Ausdruck für die beiden Tatsachengruppen, die in den auf dem Boden der alten physikalischen Theorie miteinander unverträglichen Versuchen von Fizeau und Michelson ihre Kulminationspunkte erreichten". Weiter wird von den „für die mechanistische Naturauffassung gänzlich unvereinbaren Tatsachengruppen" gesprochen. J. Petzoldt vertritt hier einen Standpunkt, der mir längst widerlegt erscheint. Es handelt sich allerdings um das grundlegende Mißverständnis des ganzen Relativitätsstreits. Die erwähnte Tatsachengruppe (Versuche von Fizeau, Michelson, Aberration, Beobachtungen von de Sitter u. a.) enthält gar keinen Widerspruch, sondern läßt sich aus der substantiellen („mechanistischen") Äthertheorie von Maxwell, Hertz, Stokes u. a. ohne weiteres verstehen. Man braucht nur anzunehmen, daß der Äther sich so verhielte, als ob er in der Nähe der Gestirne sich mit diesen bewege, in größerer Entfernung dagegen nicht mehr. Die entsprechende Anschauung ist unter anderem von Gehrcke[3]) eingehend begründet worden. Der angebliche Widerspruch kommt nur dadurch zustande, daß der Äther nach einer Idee von Lorentz dem absoluten Raum Newtons und einem absolut ruhenden Bezugssystem gleichgesetzt wird, während er doch seit altersher nichts weiter als der Ausdruck für die substantielle Erscheinung des „Kraftfeldes" ist und mit dem Begriff „absolut" gar nichts zu tun hat. Die plausible Annahme, daß der Äther von dem Schwerkraftfelde mitgeführt, mit

[1]) ZS. f. Phys. **21**, 143 ff., 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **17**, 409 ff., 1923.
[3]) Gehrcke, Kritik der Relativitätstheorie (Berlin 1924), bes. S. 44 ff.

diesem Kraftfelde vielleicht sogar in gewissem Sinne identisch ist, erklärt die genannte Tatsachengruppe wesentlich widerspruchsfreier als die Relativitätstheorie. Dem philosophischen Problem des absoluten Raumes, der Relativität und des Positivismus steht die substantielle Äthervorstellung zunächst neutral gegenüber, sie ist aber mit dem Konstanzprinzip unvereinbar, denn eine so fühlbar substantielle Bewegung wie die Lichtausbreitung kann unmöglich ganz allgemein relativ zu verschieden gerichteten Bewegungen dieselbe Geschwindigkeit besitzen. „Logisch widerspruchsfrei", wie Petzoldt meint, erscheint mir die relativistische Darstellung daher nicht. Die Feststellung von A. Müller, die allerdings auch schon von anderer Seite gemacht ist, daß das Konstanzprinzip logisch unhaltbar sei und mit den Beobachtungstatsachen im Widerspruch stehe, stellt daher eine bedeutsame Stütze für die alte, substantielle Äthertheorie dar. Dagegen liegt zu der anscheinend auch von A. Müller gebilligten „Abschaffung" des Äthers kein Grund vor, wenn man den Äther nicht im Sinne von Lorentz mit dem „absoluten Raum" identifizieren will. Zu einer Zeit, wo die Technik der Ätherwellen eine so ungeheure Bedeutung erlangt hat, erscheint mir die „Abschaffung" des Äthers nicht mehr recht am Platze.

# Über die Struktur des Wismuts.

Von **O. Hassel** und **H. Mark** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

(Eingegangen am 9. Februar 1924.)

**Bestätigung der von A. Ogg und R. W. James angegebenen Struktur unter Verwendung zahlreicher Netzebenen.**

Einleitung: Die Gitterstruktur des Wismuts wurde zum erstenmal von A. Ogg ohne Parameterangabe bestimmt[1]); R. W. James hat später die von Ogg gefundene Elementarkörpergröße (Rhomboederkante $r = 6{,}52$) bestätigt [$r = 6{,}56$][2]) und den Parameter zu $0{,}027\,r$ angegeben. In beiden Fällen gelangte jedoch nur eine geringe Zahl von Ebenen nach der Braggschen Methode zur Untersuchung (im ersten Fall 100 und 111; im zweiten 100, 111, $1\bar{1}1$).

Dann hat L. W. McKeehan[3]) nach der Pulvermethode mehrere Diagramme von grobkristallinem Bi erhalten, in welchem keine kontinuierlichen Debye-Scherrerkreise zu erkennen waren, die vielmehr aus vielen unregelmäßig gelagerten Punkten bestanden. Unter Zugrundelegung der bereits bekannten Elementarkörpergröße hat McKeehan gezeigt, daß seine Aufnahmen sich in Übereinstimmung mit den zuerst angeführten Ergebnissen befinden, war aber nicht imstande, aus seinen Diagrammen die Struktur unabhängig abzuleiten.

Es erschien uns daher nicht überflüssig, diese Struktur zu überprüfen und dabei die Reflexionen möglichst vieler Netzebenen heranzuziehen.

Bestimmung des Elementarkörpers und der Raumgruppe. Es wurden mit Einkristallen Drehdiagramme um die Richtungen [100], [110], [111] und [112] hergestellt und zunächst die Identitätsperioden auf diesen Richtungen mit der Polanyischen Schichtlinienbeziehung vermessen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Drehdiagramm um die Rhomboederkante [100] des Wachstumsrhomboeders.

| $n$ | $2e$ | $J_{[100]}$ | Mittelwert |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,39 | 6,54 | $r = 6{,}57$ |
| 2 | 3,06 | 6,56 | |
| 3 | 5,51 | 6,60 | |

1) A. Ogg, Phil. Mag. **42**, 163, 1921.
2) R. W. James, Phil. Mag. **42**, 193, 1921.
3) L. W. McKeehan, Journ. Franklin Inst, Jan. 1923.

Drehdiagramm um die längere Flächendiagonale des Wachstumsrhomboeders [110].

| $n$ | $2\varrho$ | $J_{[110]}$ | Mittelwert |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,96 | 4,73 | 4,74 |
| 2 | 4,80 | 4,75 | |

Aus der Diagonale $= 2r\cos\frac{\alpha}{2}$ findet man $9{,}48_7$, daher $J_{110} = \frac{9{,}48_7}{2}$; das Wachstumsrhomboeder ist also allseitig flächenzentriert.

Drehdiagramm um [111] (trigonale Achse).

| $n$ | $2\varrho$ | $J_{[111]}$ | Mittelwert |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,56 | 5,86 | 5,78 |
| 2 | 3,70 | 5,70 | |

Aus Raumdiagonale $= r\sqrt{3}\sqrt{4\cos^2\frac{\alpha}{2} - 1}$ berechnet sich $c = 11{,}80$, also $\frac{c}{2} = 5{,}90$[1]).

Drehdiagramm um $[11\bar{2}]$[2]).

| $n$ | $2\varrho$ | $J_{[11\bar{2}]}$ | Mittelwert |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,16 | 7,75 | 7,76 |
| 2 | 2,48 | 7,75 | |
| 3 | 4,22 | 7,78 | |

Aus Raumdiagonale $[11\bar{2}] = 2\sqrt{3}\,r\sin\frac{\alpha}{2}$ folgt der Wert $d_{11\bar{2}} = 15{,}75$, also $J_{11\bar{2}} = \frac{d}{2}$, was die allseitige Flächenzentrierung des Wachstumsrhomboeders neuerlich bestätigt.

Für einige Punkte, die sich näher am Äquator anordneten, ergab sich:

| $n$ | $2\varrho$ | $J_{112}$ | Mittelwert |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,09 | 8,23 | 8,22 |
| 2 | 2,33 | 8,16 | |
| 3 | 3,85 | 8,27 | |

[1]) Aus dem Wert 5,90 würde folgern, daß das Wachstumsrhomboeder auch raumzentriert ist. Da diese Aufnahme aber nicht sehr stark exponiert ist, können hier schwache Reflexionen einer ersten und dritten Schichtlinie der Beobachtung entgangen sein, so daß man aus diesem Befund nur auf eine Pseudoraumzentrierung sicher schließen kann, welche durch die folgende Parameterangabe (S. 275) auch bestätigt wird.

[2]) Das bei dieser Aufnahme verwendete Präparat war ein Zweikristall, welcher [112] und $[11\bar{2}]$ parallel der Drehachse zeigte.

Für die Raumdiagonale [112] $d_{112} = 2r\sqrt{5\cos^2\frac{\alpha}{2} - 1}$ berechnet sich 16,65.

Mit dem Wert 6,57 für $r$ und dem goniometrisch gemessenen Rhomboederkantenwinkel $\alpha = 87°\,34'$ ergibt sich für die Identitätsperiode auf [110] die Länge 9,49, so daß aus dem Diagramm um [110] die allseitige Flächenzentrierung des Wachstumsrhomboeders folgt. Durch die direkte Vermessung von fünf kurzen Identitätsperioden erscheint nunmehr die Translationsgruppe genügend sichergestellt. Einfach primitiver Elementarkörper ist das Rhomboeder mit [110], [101] und [011] als Kanten von der Länge 4,74 und dem Kantenwinkel 57° 16′, es enthält unter Berücksichtigung der Dichte von 9,80 und des Atomgewichtes von 208, 1,96 ~ 2 Wismutatome. Zur Bestimmung der Raumgruppe, d. h. zur Durchindizierung sämtlicher Diagramme haben wir aber als Elementarkörper das vierfach primitive, allseitig flächenzentrierte Wachstumsrhomboeder beibehalten. Die trigonale quadratische Form mit $r = 6{,}57$ und $\alpha = 87°\,34'$ lautet:

$$Q = \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0138_6\,(h^2 + k^2 + l^2) - 0{,}00105_6\,(hk + kl + hl). \quad (1)$$

Mit ihrer Hilfe erfolgte die in den Tabellen 2 wiedergegebene Indizierung der Diagramme.

Die ditrigonal-skalenoedrische Kristallklasse, welcher Bi angehört[1]), enthält sechs Raumgruppen. Eine Entscheidung zwischen diesen sechs Gruppen ermöglicht sich zunächst durch Heranziehen der Rhomboederbedingung. Die Rhomboederbedingung fordert bei der Darstellung der Interferenzen in einer orthohexagonalen quadratischen Form eine gewisse Gruppe von Auslöschungen, die dadurch gegeben sind, daß alle Ebenen, deren orthohexagonale Indizes $HKL$ den Bedingungen

$$-H + K + L = 3s; \quad H + L - K = 3r$$

genügen, nicht auftreten dürfen. Das Erfülltsein dieser Bedingung ist ein Beweis dafür[2]), daß dem orthohexagonalen Elementarkörper ein rhomboedrisches Parallelepiped zugrunde liegt. Wenn die Rhomboederbedingung nicht erfüllt ist, d. h. die verbotenen Ebenen auftreten, so besagt dies, daß Gitterpunkte fehlen, die für die rhomboedrische Auffassung notwendig sind. Da im vorliegenden Falle sämtliche Interferenzen durch die rhomboedrische quadratische Form

[1]) Vgl. P. v. Groth, Chem. Kristallographie 1, S. 22.
[2]) P. Niggli, Geom. Krist. des Diskontinuums, S. 481.

Tabelle 2.

| 2 e in mm | ϑ/2 gefunden | ϑ/2 berechnet | Indizierung | Intensität |
|---|---|---|---|---|
| **Diagramm um die Rhomboederkante [100]. Äquator.** | | | | |
| 24,0 | 12° 0′ | 11° 50′ | $1\bar{1}1$ | s. schw. |
| 26,4 | 13° 12′ | 13° 30′ | 200 | s. st. |
| 37,0 | 18° 40′ | 19° 0′ | 220 | m. st. |
| 39,1 | 19° 35′ | 19° 50′ | $2\bar{2}0$ | schw. |
| 49,2 | 24° 40′ | 24° 30′ | 400 β | m. st. |
| 55,3 | 27° 40′ | 28° 0′ | 400 | st. |
| 60,8 | 30° 24′ | 31° 0′ | 420 | schw. |
| 63,6 | 31° 50′ | 32° 10′ | $4\bar{2}0$ | schw. |
| 82,0 | 41° 0′ | 40° 40′ | 440 | schw. |
| 84,3 | 42° 10′ | 42° 40′ | $4\bar{4}0$ | schw. |
| 88,8 | 44° 30′ | 44° 45′ | 600 | m. st. |
| 93,4 | 46° 45′ | 47° 10′ | 620 | m. st. |
| 96,4 | 48° 10′ | 48° 45′ | $6\bar{2}0$ | m. st. |
| 111,0 | 55° 30′ | 56° 15′ | 640 | schw. |
| 118,0 | 59° 0′ | 59° 45′ | $6\bar{4}0$ | schw. |
| 138,0 | 69° 0′ | 70° 0′ | 800 | m. st. |
| **Diagramm um längere Flächendiagonale [110]. Äquator.** | | | | |
| 26,5 | 13° 15′ | 13° 30′ | 200 | m. st. |
| 32,6 | 16° 20′ | 16° 30′ | $2\bar{2}0$ β | s. schw. |
| 37,0 | 18° 30′ | 19° 40′ | $2\bar{2}0$ | s. st. |
| 44,6 | 22° 20′ | 23° 0′ | $3\bar{1}1$ | st. |
| 47,8 | 23° 50′ | 24° 30′ | $2\bar{2}2$ | st. |
| 57,0 | 28° 30′ | 28° | 400 | schw. |
| 70,0 | 35° 0′ | 35° 20′ | $4\bar{2}2$ | m. st. |
| 78,8 | 39° 24′ | 38° 30′ | $3\bar{3}3$ | schw. |
| 83,6 | 41° 50′ | 42° 30′ | $4\bar{4}0$ | schw. |
| 90,0 | 45° 0′ | 44° 50′ | 600 | schw. |
| 93,0 | 46° 30′ | 46° 0′ | $4\bar{4}2$ | schw. |
| 103,4 | 51° 42′ | 51° 40′ | $6\bar{2}2$ | schw. |
| 107,3 | 53° 30′ | 54° 0′ | $5\bar{5}1$ β | schw. |
| 109,6 | 55° 0′ | 55° 30′ | $4\bar{4}4$ | m. st. |
| 118,0 | 59° 0′ | 58° 45′ | $5\bar{5}1$ | m. st. |
| 135,5 | 67° 40′ | 66° 45′ | $5\bar{5}3$ | m. st. |
| 153,4 | 76° 40′ | 77° 30′ | $6\bar{4}4$ | m. st. |
| **1. Schichtlinie.** | | | | |
| 18,2 | 13° 20′ | 13° 30′ | 200 | s. st. |
| 33,0 | 18° 45′ | 19° 0′ | 220 | m. st. |
| 34,8 | 19° 30′ | 19° 45′ | $2\bar{2}0$ | m. st. |
| 40,3 | 22° 20′ | 23° 0′ | $3\bar{1}1$ | schw. |
| 56,0 | 29° 10′ | 30° 0′ | $33\bar{1}$ | schw. |
| 59,0 | 30° 40′ | 31° 10′ | 420 | m. st. |
| 61,3 | 31° 30′ | 31° 30′ | $3\bar{3}1$ | s. schw. |
| 64,2 | 32° 50′ | 32° 15′ | $4\bar{2}0$ | schw. |
| 67,8 | 34° 40′ | 35° 20′ | $4\bar{2}2$ | m. st.-sch. |
| 83,0 | 41° 40′ | 43° 0′ | $53\bar{1}$ | m. st. |
| 90,4 | 45° 10′ | 45° 5′ / 45° 50′ | $\bar{5}31$ / $44\bar{2}$ | schw. |
| 94,2 | 47° 0′ | 47° 15′ | 620 | schw. |
| 112,0 | 55° 20′ | 56° 0′ | 711 | s. schw. |
| 120,6 | 59° 24′ | 59° 35′ | $6\bar{4}0$ | m. st. |
| 123,0 | 60° 30′ | 61° 10′ | $64\bar{2}$ | schw. |
| 128,4 | 63° 0′ | 63° 35′ / 64° 0′ | $\bar{6}42$ / $6\bar{4}2$ | m. st. |
| **2. Schichtlinie.** | | | | |
| 42,0 | 27° 50′ | 28° 0′ | 400 | m. st. |
| 51,8 | 31° 0′ | 31° 10′ | 420 | m. st. |
| 54,8 | 32° 0′ | 32° 15′ | $4\bar{2}0$ | schw. |
| 62,0 | 34° 30′ | 33° 50′ | 422 | schw. |
| 82,0 | 42° 0′ | 42° 30′ | $4\bar{4}0$ | schw. |
| **Diagramm um trigonale Achse [111]. Äquator.** | | | | |
| 73,8 | 36° 50′ | 36° 10′ | $\bar{4}22$ | m. st. |
| 87,5 | 43° 45′ | 42° 50′ | $4\bar{4}0$ | m. st. |
| 130,0 | 65° 0′ | 63° 40′ | $\bar{6}42$ | schw. |
| **2. Schichtlinie.** | | | | |
| 24,0 | 14° 10′ | 13° 40′ | 200 | s. st. |
| 48,0 | 25° 0′ | 24° 20′ | $2\bar{2}2$ | m. st. |
| 66,0 | 33° 40′ | 32° 15′ | $4\bar{2}0$ | st. |
| 94,2 | 47° 0′ | 45° 50′ | $4\bar{4}2$ | schw. |
| 115,0 | 57° 0′ | 59° 15′ | $\bar{6}40$ | schw. |
| **Diagramm um [11$\bar{2}$]. Äquator.** Die mit * bezeichneten Reflexionen gehören dem Drehdiagramm um [112] an. | | | | |
| 22,4 | 11° 10′ | 11° 20′ | 111 | m. st. |
| 40,4 | 20° 10′ | 20° 0′ | $2\bar{2}0$ | schw. |
| 43,5 | 21° 45′ | 22° 30′ | $\bar{3}11$ * | s. schw. |
| 45,5 | 22° 45′ | 23° / 23° | 222 / $3\bar{1}1$ | s. st. |
| 48,2 | 24° 10′ | 24° 20′ | $2\bar{2}2$ * | st. |
| 62,6 | 31° 15′ | 31° 15′ | 420 | schw. |

| $2\varrho$ in mm | $\vartheta/2$ gefunden | $\vartheta/2$ berechnet | Indizierung | Intensität |
|---|---|---|---|---|
| 66,0 | 38° 0′ | 33° 0′ | 333 $\beta$ | s. schw. |
| 70,8 | 35° 20′ | 35° 50′ | 333 | st. |
| 84,3 | 42° 10′ | 42° 40′ | $4\bar{4}0$ | m. st. |
| 102,4 | 51° 15′ | 51° 30′ | $6\bar{2}2$ | schw. |
| | | 51° 30′ | 444 | |
| 110,0 | 55° 0′ | 55° 30′ | $4\bar{4}4$ * | schw. |
| 115,8 | 57° 50′ | 58° 25′ | 642 | s. schw. |
| 126,4 | 63° 10′ | 64° 0′ | $6\bar{4}2$ | m. st. |
| 153,0 | 76° 30′ | 77° 30′ | 555 | m. st. |
| **1. Schichtlinie.** | | | | |
| 26,0 | 13° 40′ | 13° 30′ | 200 | st. |
| 58,1 | 29° 20′ | 29° 45′ | 311 | m. st. |
| 66,1 | 33° 20′ | 33° 50′ | 422 | m. st. |
| 69,4 | 34° 50′ | 35° 20′ | $4\bar{2}2$ | schw. |
| 70,8 | 35° 40′ | 35° 50′ | $\bar{4}22$ * | schw. |
| 84,8 | 42° 30′ | 42° 50′ | 442 | schw. |
| 91,0 | 45° 30′ | 45° 50′ | $4\bar{4}2$ | schw. |
| | | 45° 5′ | $\bar{5}31$ * | |
| 95,0 | 47° 40′ | 48° 0′ | 533 | st. |
| 102,4 | 51° 5′ | 51° 0′ | $5\bar{3}3$ * | s. schw. |
| 112,0 | 55° 50′ | 56° 20′ | 640 | schw. |
| 119,3 | 59° 10′ | 58° 40′ | $5\bar{5}1$ * | m. st. |
| | | 59° 30′ | $6\bar{4}0$ | |

| $2\varrho$ in mm | $\vartheta/2$ gefunden | $\vartheta/2$ berechnet | Indizierung | Intensität |
|---|---|---|---|---|
| 123,6 | 61° 20′ | 60° 30′ | 533 | m. st. |
| 151,5 | 75° 20′ | 77° 45′ | $6\bar{4}4$ * | schw. |
| **2. Schichtlinie.** | | | | |
| 30,7 | 18° 50′ | 19° 0′ | 200 | st. |
| 38,9 | 22° 0′ | 22° 20′ | 311 | m. st. |
| 40,9 | 22° 40′ | 22° 30′ | $\bar{3}11$ | m. st.-sch. |
| | | 23° 0′ | $3\bar{1}1$ * | |
| 44,5 | 24° 30′ | 24° 20′ | $2\bar{2}2$ | m. st. |
| 53,0 | 28° 10′ | 28° 0′ | 400 | m. st. |
| 55,4 | 29° 15′ | 29° 45′ | 331 | m. st. |
| 64,9 | 33° 30′ | 33° 50′ | 422 | m. st. |
| 68,8 | 35° 15′ | 36° 0′ | $\bar{4}22$ * | m. st. |
| 79,4 | 40° 10′ | 40° 35′ | 440 | schw. |
| 84,3 | 42° 20′ | 42° 50′ | 442 | schw. |
| | | 42° 40′ | $4\bar{4}0$ * | |
| 91,2 | 45° 30′ | 45° 40′ | $4\bar{4}2$ | schw. |
| 95,0 | 47° 20′ | 48° 0′ | 533 | m. st. |
| 98,3 | 48° 50′ | 48° 45′ | $6\bar{2}0$ | schw. |
| | | 49° 30′ | 622 | |
| 102,9 | 50° 50′ | 51° 0′ | $5\bar{3}3$ | s. schw. |
| | | 51° 30′ | $6\bar{2}2$ * | |
| 105,8 | 52° 20′ | 51° 45′ | $\bar{5}33$ * | s. schw. |
| 110,0 | 54° 15′ | 54° 45′ | 551 | st. |
| 122,3 | 59° 50′ | 58° 45′ | $5\bar{5}1$ | m. st. |

mit hinreichender Genauigkeit wiedergegeben wurden, ist die Rhomboederbedingung von vornherein erfüllt.

Es stehen daher nurmehr die Gruppen $D^5_{3d}$ und $D^6_{3d}$ zur Diskussion. Da die Basis (111) auf dem Diagramm um die Richtung $[11\bar{2}]$ (vgl. Tabelle 2) mit Sicherheit festgestellt wurde, scheidet $D^6_{3d}$ aus.

**Wismut kristallisiert also ditrigonal skalenoedrisch mit der Rhomboederkante 6,57 Å in der Raumgruppe $D^5_{3d}$.**

Als Elementarkörper kommen in Betracht das einfach-primitive Rhomboeder mit den Kanten $r = 4{,}77$ Å und dem Winkel 57° 16′, welches 2 Bi-Atome enthält, und das vierfach-primitive allseitig flächenzentrierte Wachstumsrhomboeder mit $r = 6{,}57$ Å, $\alpha = 87° 34'$ und mit 8 Bi-Atomen.

Bestimmung der Atomschwerpunktslagen. Zwei Atome lassen sich nach P. Niggli, l. c., S. 649, in $D^5_{3d}$ in zwei verschiedenen Weisen lokalisieren, nämlich:

1. in den Punktlagen ohne Freiheitsgrad $[[0\,0\,0]]$ und $[[{}^1/_2\,{}^1/_2\,{}^1/_2]]$ und
2. in den Punktlagen mit einem Freiheitsgrad auf den trigonalen Achsen.

Im ersten Fall sind die beiden Bi-Atome ungleichwertig und besitzen die Eigensymmetrie $D_{3d}$, im zweiten Fall werden sie durch das Symmetriezentrum in $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ ineinander übergeführt, sind gleichwertig, besitzen einen Freiheitsgrad und die Eigensymmetrie $C_{3v}$.

Es mögen im folgenden an der Hand der Intensitätsverhältnisse beide Alternativen diskutiert werden; dabei müßte sich im ersten Fall die Intensitätsverteilung durch Annahme verschiedener Beugungsfähigkeit der ungleichwertigen Bi-Atome ergeben, während im zweiten Fall der Parameter des Freiheitsgrades sich bestimmen ließe.

I. Es sind zwei flächenzentrierte Gitter so ineinander gestellt, daß die eine Art Bi-Atome die Punktlagen $[[0\,0\,0]]$, $[[1/2\ 1/2\ 0]]$, $[[1/2\ 0\ 1/2]]$, $[[0\ 1/2\ 1/2]]$ einnimmt, die andere Art die Lagen $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$, $[[1/2\ 0\ 0]]$, $[[0\ 1/2\ 0]]$, $[[0\ 0\ 1/2]]$. Der Strukturfaktor dieser Anordnung lautet:

$$\begin{aligned} &\mathrm{Bi}_1\,(1 + e^{\pi i(h_1+h_2)} + e^{\pi i(h_2+h_3)} + e^{\pi i(h_3+h_1)}) \\ &+ \mathrm{Bi}_2\,(e^{\pi i h_1} + e^{\pi i h_2} + e^{\pi i h_3} + e^{\pi i(h_1+h_2+h_3)}), \end{aligned} \qquad (2)$$

so daß z. B. für die verschiedenen Ordnungen der Reflexion an (111) die Intensitäten: $J_{111} = 16\,(\mathrm{Bi}_1 - \mathrm{Bi}_2)^2 F_{111}$, $J_{222} = 16\,(\mathrm{Bi}_1 + \mathrm{Bi}_2)^2 F_{222}$, $J_{333} = 16\,(\mathrm{Bi}_1 - \mathrm{Bi}_2)^2 F_{333}$, $J_{444} = 16\,(\mathrm{Bi}_1 + \mathrm{Bi}_2)^2 F_{444}$ und endlich $J_{555} = 16\,(\mathrm{Bi}_1 - \mathrm{Bi}_2)^2 F_{555}$ sich ergeben. Die $F_{111}$, $F_{222}$ usw. bedeuten die für die betreffende Reflexion maßgebenden Produkte aus Primärstrahlenintensität, Lorentzfaktor, Debyefaktor, Polarisationsfaktor und Faktor für die Richtungsabhängigkeit der Intensität. Da es nur auf relative Werte ankommt, brauchen wir nicht die Intensität im Primärstrahl zu berücksichtigen, auch kann von einer Anwendung des Debyefaktors für die Wärmebewegung abgesehen werden, da sämtliche Aufnahmen bei Zimmertemperatur gemacht wurden. Zurück steht alsdann der Polarisationsfaktor $1 + \cos^2\vartheta$, der Lorenzfaktor, den wir hier wegen der Annäherung an das kubische System des Kristalls gleich $\dfrac{1}{h^2 + k^2 + l^2}$ ansetzen, und der Faktor für die Richtungsabhängigkeit, für den wir $\cos\vartheta/2$ setzen. Es kommt dann z. B. für die Reflexion erster Ordnung an (111)

$$J_{111} = (\mathrm{Bi}_1 - \mathrm{Bi}_2)^2 \frac{1 + \cos^2\vartheta_{111}}{\cos\dfrac{\vartheta_{111}}{2}\,(1+1+1)}$$

heraus; ähnlich für die höherern Reflexionen, indem der Faktor 16 überall gestrichen wird.

Aus dem Diagramm läßt sich leicht die Reihenfolge der Intensitäten abschätzen, und zwar erhält man an den verschiedenen Bildern

durchweg dieselbe Reihenfolge. Als Mittel der Intensitäten der Reflexionen verschiedener Ordnung an (111) wurde aus den verschiedenen Diagrammen das Verhältnis 8:25:10:2:7 geschätzt. Wie aus den Ausdrücken für die Intensitäten dieser Reflexionen hervorgeht, kann man durch Variieren des Verhältnisses von $Bi_1 : Bi_2$ zwar das Intensitätsverhältnis der Reflexionen ungerader Ordnung zu denen gerader Ordnung verschieben, nicht aber das Verhältnis der Intensitäten innerhalb der Reihen gerader und ungerader Ordnung. Es zeigt sich nun, daß das Intensitätsverhältnis der Reflexionen (111) zu (333) mit der obigen Wahl der Intensitätsfaktoren gleich 12,5 wird, während das Verhältnis 0,8 geschätzt wurde. Es folgen in Tabelle 3 die Intensitäten wie sie unter der Annahme der beigefügten Verhältnisse $Bi_2/Bi_1$ herauskommen:

Tabelle 3.

| Reflexion d. Ordnung | $\frac{Bi_2}{Bi_1} = 0{,}9$ | $\frac{Bi_2}{Bi_1} = 0{,}8$ | $\frac{Bi_2}{Bi_1} = 0{,}7$ | $\frac{Bi_2}{Bi_1} = 0{,}6$ | $\frac{Bi_2}{Bi_1} = 0{,}5$ | $\frac{Bi_2}{Bi_1} = 0{,}4$ | Beobachtet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,33 | 1,45 | 3,62 | 7,38 | 13,1 | 21,5 | 8 |
| 2 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25 |
| 3 | 0,03 | 0,12 | 0,29 | 0,59 | 1,04 | 1,74 | 10 |
| 4 | 6,5 | 6,50 | 6,5 | 6,50 | 6,50 | 6,50 | 2 |
| 5 | 0,06 | 0,27 | 0,67 | 1,35 | 2,41 | 4,0 | 7 |

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß es nicht möglich ist, durch Wahl eines Verhältnisses $Bi_2/Bi_1$ die experimentell gefundenen Intensitäten der Reflexionen (111) in den verschiedenen Ordnungen auch nur annähernd wiederzugeben.

Für die Reflexionen an $(1\bar{1}1)$ erhält man in den vier ersten Ordnungen, wie es aus (2) folgt, indem wie oben der Faktor 16 fortgelassen wird:

$$J_{1\bar{1}1} = (Bi_1 - Bi_2)\frac{1 + \cos^2\vartheta_{1\bar{1}1}}{\cos\frac{\vartheta_{1\bar{1}1}}{2}\cdot 3}, \qquad J_{2\bar{2}2} = (Bi_1 + Bi_2)\frac{1 + \cos^2\vartheta_{2\bar{2}2}}{\cos\frac{\vartheta_{2\bar{2}2}}{2}\cdot 12},$$

$$J_{3\bar{3}3} = (Bi_1 - Bi_2)\frac{1 + \cos^2\vartheta_{3\bar{3}3}}{\cos\frac{\vartheta_{333}}{2}\,27}, \qquad J_{4\bar{4}4} = (Bi_1 + Bi_2)\frac{1 + \cos^2\vartheta_{4\bar{4}4}}{\cos\frac{\vartheta_{4\bar{4}4}}{2}\,48}.$$

Also auch in dieser Reihe ist das Verhältnis innerhalb der geraden und ungeraden Reihe vom Wert $Bi_2/Bi_1$ unabhängig, es folgt $\frac{J_{1\bar{1}1}}{J_{3\bar{3}3}} = 12{,}6$ und $\frac{J_{2\bar{2}2}}{J_{4\bar{4}4}} = 2{,}8$, während aus den geschätzten Intensitäten (4:16:7:9) folgen würde 0,6 und 1,8. Unter der Annahme

$\frac{Bi_2}{Bi_1} = 0{,}5$ folgt $\frac{J_{1\bar{1}1}}{J_{2\bar{2}2}} = 1{,}60$, während geschätzt wurde 0,25. Diese Annahme gibt die Reihenfolge 26 : 16 : 2 : 6.

Für die Reihen (200), (400), (600), (800) und (220), (440) gibt diese Annahme den Abfall 20 : 5 : 2,3 : 1,25, während 20 : 12 : 6 : 7 geschätzt wurde. Die gefundenen Intensitäten lassen sich aber auch durch andere Annahmen für $\frac{Bi_2}{Bi_1}$ in keiner Weise wiedergeben.

II. Es sind zwei flächenzentrierte Gitter so aneinander gestellt, daß die Bi-Atome des einen Gitters die Punkte $[[0\,0\,0]]$, $[[1/2\;1/2\;0]]$, $[[1/2\;0\;1/2]]$, $[[0\;1/2\;1/2]]$, die des anderen die Punkte $[[1/2 + x, x, x]]$, $[[x, 1/2 + x, x]]$, $[[x, x, 1/2 + x]]$ und $[[1/2 + x, 1/2 + x, 1/2 + x]]$ besetzen. Die Strukturamplitude dieser Anordnung wird:

$$Bi\,\{1 + e^{\pi i(h_1 + h_2)} + e^{\pi i(h_2 + h_3)} + e^{\pi i(h_3 + h_1)} + e^{\pi i(h_1 + h_2 + h_3)}\,x\,(e^{\pi i h_1} + e^{\pi i h_2} + e^{\pi i h_3} + e^{\pi i(h_1 + h_2 + h_3)})\}.$$

Für (111), (222), (333), (444), (555) folgen die Intensitäten, soweit es auf den Struktureinfluß ankommt:

$$J_{111} = 16\,Bi^2\,2(1 - \cos 6\pi x), \quad J_{222} = 16\,Bi^2\,2(1 + \cos 12\pi x),$$
$$J_{333} = 16\,Bi^2\,2(1 - \cos 18\pi x), \quad J_{444} = 16\,Bi^2\,2(1 + \cos 24\pi x),$$
$$J_{555} = 16\,Bi^2\,2(1 - \cos 30\pi x).$$

Wenn der Wert für $x = 0{,}027$ aus der Arbeit von R. W. James eingesetzt wird, berechnen sich hieraus mit Berücksichtigung der Zusatzfaktoren unter Fortlassen des gemeinsamen Faktors $32\,Bi^2$:

$$J_{111} : J_{222} : J_{333} : J_{444}\,J_{555} = 0{,}16 : 0{,}41 : 0{,}096 : 0{,}39 : 0{,}42,$$

wo der sehr hohe Wert der letzten Intensität durch die Nähe des $\cos \vartheta/2$ an 90° bedingt ist. Dies gibt in ganzen Zahlen ausgedrückt das Intensitätsverhältnis: 10 : 25 : 6 : 2 : 25 gegen 8 : 25 : 10 : 2 : 7 geschätzt aus den Diagrammen.

Für die Reihe $(1\bar{1}1)$, $(2\bar{2}2)$, $(3\bar{3}3)$, $(4\bar{4}4)$ folgt für die Strukturintensitäten

$$16\,Bi^2\,2(1 - \cos 2\pi x),\ 16\,Bi^2\,2(1 + \cos 4\pi x),\ 16\,Bi^2\,2(1 - \cos 6\pi x)$$
und
$$16\,Bi^2\,2(1 + \cos 12\pi x),$$

was mit dem oben erwähnten Wert $x = 0{,}027$ und den Zusatzfaktoren:

$$J_{1\bar{1}1} : J_{2\bar{2}2} : J_{3\bar{3}3} : J_{4\bar{4}4} = 0{,}018 : 0{,}51 : 0{,}013 : 0{,}167$$

oder in ganzen Zahlen 0,5 : 16 : 0,4 : 6, während beobachtet 4 : 16 : 7 : 9 wurde.

Für die Reihe (200), (400), (600), (800) endlich werden die Zahlen

$$J_{200} : J_{400} : J_{600} : J_{800} = 1{,}78 : 0{,}33 : 0{,}12 : 0{,}016$$

oder 20:4:1,4:0,9 gegen 20:12:6:7 geschätzt. Wie aus der nach der zweiten Alternative berechneten Intensität hervorgeht, läßt sich der Gang der Intensitäten durch die Annahme dieses Parameters wiedergeben. Wieweit die möglichen Grenzen für den Parameter auseinanderliegen, geht aus den Zahlen hervor, die man für die Intensitäten erhält, indem man den Parameter von dem Werte 0,027 langsam ansteigen und abfallen läßt.

Tabelle 4.

| Beobachtet | 0,02 | 0,023 | 0,025 | 0,027 | 0,03 | 0,035 | 0,04 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 5 | 6 | 8 | 10 | 13 | 20 | 30 |
| 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 10 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 10 | 15 |
| 2 | 4,5 | 3,5 | 2,5 | 2 | 1 | 0,07 | 0,05 |
| 7 | 16 | 21 | 23 | 25 | 30 | 35 | 37 |

Soll also der Gang der Intensitäten richtig beibehalten werden, so muß der Parameter zwischen den Werten 0,023 und 0,035 als äußerste Grenze sich bewegen. Das Mittel derer ist 0,029.

Hierdurch ist der von James, l. c., angegebene Wert des Parameters durch Heranziehung einer größeren Zahl von Reflexionen bestätigt.

## Zusammenfassung.

Die von A. Ogg, R. W. James und L. W. McKeehan angegebene Struktur sowie der Parameterwert wird unter Verwendung zahlreicher Netzebenen bestätigt:

Wismut kristallisiert ditrigonal skalenoedrisch,

$$D_{3d}^5,\ r = 6{,}57\ \text{Å},\ \alpha = 87°\,34';$$

mit allseitig flächenzentriertem Elementarkörper, der acht gleichwertige Bi-Atome enthält; der Parameter ergibt sich aus den Intensitäten zwischen 0,022 und 0,035.

Als Hochvakuumpumpe unserer Röntgenapparatur verwendeten wir eine Stahlpumpe nach Gaede, für deren Überlassung wir der Firma Leybold in Köln zu bestem Danke verpflichtet sind.

# Bemerkung zur scheinbaren selektiven Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen.

Von W. Kossel in Kiel.

(Eingegangen am 27. Februar 1924.)

Die von Clark und Duane beschriebene „Abbildung der Eigenfrequenzen des Kristallmaterials durch selektive Reflexion" läßt sich zum Teil quantitativ auf bekannte Absorptionserscheinungen zurückführen, so daß zweifelhaft erscheint, ob in diesen Beobachtungen überhaupt eine neuartige Erscheinung ins Spiel kommt.

Im vorigen Jahre haben Beobachtungen, die auf eine selektive Reflexion der Röntgenlinien von Kristallatomen zu deuten schienen, großes Interesse erregt. Während Mie seine Beobachtungen bald völlig auf bisher bekannte Vorgänge zurückzuführen vermochte[1]), steht für die mit etwas anderer Methode ausgeführten Beobachtungen von Clark und Duane[2]) die völlige Deutung noch aus. Die Möglichkeit selektiver Reflexion verdient besonderes Interesse, denn die bisherige Auffassung, nach der die Eigenstrahlung von selbständigen Ereignissen an einzelnen Atomen herrührt, in die unregelmäßig verteilte Verweilzeiten eingeschaltet sind, läßt eine Kohärenz, wie sie für derartige Erscheinungen nötig wäre, nicht erwarten. Die Autoren selbst rechnen damit, daß eine Abänderung der Theorie nötig sei, die feste Zeitbeziehungen zwischen den Fluoreszenzemissionen herstellt, und Duane[3]) entwirft eine Auffassung, die auch die abnormen Intensitätsverhältnisse der Linien ($K\beta$ stärker als $K\alpha$) wiedergeben soll, die er seinen Kurven entnimmt. Wie im folgenden gezeigt werden soll, läßt sich aber mit Hilfe einer einfachen rechnerischen Überlegung aus den Duaneschen Kurven selbst entnehmen, daß auch hier zum mindesten der Hauptteil der Erscheinung von bekannten Vorgängen herrührt. Der Verfasser hat bisher nicht den Eindruck, daß positiv etwas nachgewiesen sei, was dazu zwänge, die bisherigen Vorstellungen abzuändern.

Wir erinnern zunächst an die wesentlichsten Züge der Beobachtungen von Clark und Duane, indem wir einen besonders prägnanten Fall beschreiben. Bildet man mit der 100-Ebene eines $CsJ_3$-Kristalls in Braggscher Weise (Ionisationskammer von doppelter Winkelgeschwindigkeit wie der Kristall) das weiße Spektrum einer

[1]) G. Mie, ZS. f. Phys. 18, 105, 1923.
[2]) G. L. Clark und W. Duane, Proc. Nat. Ac. Sc. 1922, Mai; 1923, April.
[3]) W. Duane, ebenda 1923, Mai.

Wolframantikathode ab, so treten bereits weit unter der Anregespannung des W (69300 Volt), nämlich in der Gegend der Anregespannung des J, statt des erwarteten stetigen weißen Spektrums scharfe Zacken auf, die sich von Ordnung zu Ordnung bei multiplen Werten der Sinus wiederholen. Geht man etwa von kleinen Winkeln her durch die erste Ordnung durch, so beginnt zunächst eine schwache Abbildung des weißen Spektrums. Bei einem Winkel, der gerade der Reflexion der Cs-*K*-Kante entspricht, schießt die Intensität in einem Bereich von weniger als 10′ zur fünffachen Höhe hinauf, fällt wieder auf $^3/_4$ dieses Wertes, zeigt eine zweite schwächere Erhebung — die die Verfasser der *K*-Linie des Cs zuordnen — und klingt langsam ab, so wie es etwa einer Abbildung des weißen Spektrums zukäme, die viel intensiver ist als vor dem ersten Sprung, bis sich in zweiter Ordnung dieser erste scharfe Anstieg wiederholt. Dieser Verlauf ist in drei Ordnungen beobachtet; bei noch höheren Winkeln ergibt diese relativ komplizierte Kristallart weitere höhere Zacken, die mit den Abbildungswinkeln der *J*-Linien an den enger gelegenen *J*-Ebenen zusammenfallen. Die Verfasser ordnen den ersten Anstieg des Ganzen der *K*-Grenze, das dabei erreichte Maximum der $K\beta$-Linie, die auf dem Abhang liegende Erhebung der $K\alpha$-Linie des Cs zu, Strahlungen, die in den Atomen des Kristalls in fester zeitlicher Beziehung angeregt werden sollen, so daß die zur Interferenz nötigen Phasenbeziehungen zwischen den Emissionen verschiedener gleichartiger Atome desselben Gitters vorhanden sind. Diese Deutung würde, wenn sie sich nicht umgehen läßt, eine gründliche Änderung in den Vorstellungen über die Fluoreszenzanregung nötig machen.

Die Verfasser machen selbst darauf aufmerksam, daß $K\beta$ erstaunlicherweise viel intensiver erscheine als $K\alpha$. An den Kurven fällt weiter auf, daß diese Maxima durchaus nicht einer eigentlichen scharfen Abbildung der Linien entsprechen, wie man sie nach der Schärfe der ersten Kante erwarten würde. Der Grund, auf dem sie aufsitzen, ist nicht entfernt so schwach wie der, von dem aus der der Grenze entsprechende Anstieg erfolgt, sondern von so beträchtlicher, nach langen Wellenlängen langsam abnehmender Intensität, daß man, wie oben schon erwähnt, den Eindruck hat, als sei das weiße Spektrum von dem der Grenze entsprechenden Winkel an, einem Punkt, der in der abgebildeten Kurve schon jenseits des Maximums der weißen Strahlung zu liegen scheint, plötzlich mit etwa fünffacher Intensität abgebildet als vorher. Auf diesen Verlauf ist auf dem Abhange zu größeren Wellenlängen hin eine verhältnismäßig schwache Linie $\alpha$ aufgesetzt, während für $\beta$ aus den dem

Verfasser bekannten Kurvenbildern nicht überzeugend zu sehen ist, ob auf der mit dem plötzlichen Anstieg erreichten Erhöhung wirklich noch eine Linienabbildung von sicher feststellbarer eigener Intensität aufsitzt. Die plötzliche Vervielfachung der Abbildungsintensität ist augenscheinlich ein Hauptzug dieses ganzen Kurvenverlaufes, der zunächst so sehr nach einer eigentlichen „Abbildung von Eigenstrahlung" aussieht.

Eine solche Wirkung folgt nun mit dem in dieser Kurve für $CsJ_3$ beobachteten Betrage bereits daraus, daß die abzubildenden Wellen mit dem Überschreiten der einander ganz nahe liegenden Absorptionskanten der Kristallmaterialien Cs und J plötzlich viel tiefer und intensiver in den Kristall eindringen und demnach, wie Bragg schon 1914 an einer anderen Kristallart qualitativ bemerkte, mit größerer Intensität gestreut werden. Der Kristall selbst muß die Wirkung einer Absorptionsfolie aus Cs und J haben — es tritt eine analoge Wirkung ein, wie sie bereits vom Einfluß der Antikathodenabsorptionsgrenze auf das weiße Spektrum bekannt ist —, nur ist der Sprung hier weit intensiver, da die Röntgenstrahlung viel tiefer in den Kristall eindringt als dort die Kathodenstrahlen, also größere Absorptionsdicken wirksam sind, und er läßt sich leicht berechnen.

Nennen wir den für die Abbildung maßgebenden Streukoeffizienten $\sigma$, so wird der auf einer Strecke $dx$ längs des Strahls in der Entfernung $x$ vom Eintrittspunkt von der Primärintensität $I$ erzeugte Beitrag zur Streustrahlung

$$dS_i = \sigma I dx = \sigma I_0 . e^{-\alpha x} dx.$$

Wegen der Gleichheit von Ein- und Austrittswinkel muß er bis zur Oberfläche wiederum die Dicke $x$ durchsetzen. Da die Wellenlänge unverändert blieb, gilt derselbe Absorptionskoeffizient, es ist also außen:

$$dS_a = dS_i . e^{-\alpha x} = \sigma I_0 . e^{-2\alpha x} dx.$$

Für einen praktisch unendlich dicken Kristall also insgesamt:

$$S_a = \frac{\sigma I_0}{2\alpha}.$$

Verläuft nun das weiße Spektrum an der Wellenlänge, die der $K$-Grenze des gerade verwendeten Kristallmaterials entspricht, stetig, und gilt dasselbe für den Streukoeffizienten, so ist der bei der Abbildung an dieser Grenze entstehende Intensitätssprung, wenn die Absorptionskoeffizienten an beiden Seiten der $K$-Grenze $\alpha_-$ und $\alpha_+$ heißen:

$$\frac{S_+}{S_-} = \frac{\alpha_-}{\alpha_+},$$

gleich dem reziproken Verhältnis der Absorptionskoeffizienten.

Dies Verhältnis ist für die Gruppe der Elemente um Cu 7,4[1]), für Silber etwa 6; für Cs und J, mit denen wir im vorliegenden Fall zu tun haben, ergibt sich nach den von Glocker[2]) für die Abhängigkeit von der Grundzahl gewählten Konstanten im Mittel (für $Z = 54$) 5,22. Das Intensitätenverhältnis am ersten Sprung ist in der Duaneschen Kurve für $CsJ_3$:

$$\frac{12{,}0}{2{,}4} = 5{,}0.$$

Der Sprung in den Absorptionskoeffizienten des Kristallmaterials ergibt hier also sehr nahe quantitativ die „Abbildung der Absorptionsgrenze der Eigenstrahlung der Kristallatome".

Ein ganz entsprechendes Bild erhält man bei Reflexion an den 100-Ebenen des KJ. Der Verlauf ist noch einfacher, da das erneute Auftreten höherer Maxima in den höheren Ordnungen fehlt. Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten an der Jod-*K*-Kante muß hier niedriger sein, da das an dieser Stelle indifferente Kalium beigemischt ist. Man erhält durch Anwendung der bekannten Beziehungen:

berechneter Absorptionssprung: 4,05, 4,06

und entnimmt aus der Figur die Intensitätssprünge: 4,09; 4,2

aus den beiden Abbildungen der ersten Ordnung. Die Übereinstimmung liegt wiederum innerhalb der Ablesegenauigkeit an den vom Maximum steil wieder herabgehenden Kurven.

Während hier der Hauptzug der Erscheinung sich befriedigend erledigt, zeigt eine (von Herrn Walter wiedergegebene) Messung von Clark und Duane an den 110-Ebenen des KJ einen Sprung auf das 12- bis 13fache, obwohl die Absorptionserscheinung hier ebenfalls nur das 4,06fache erwarten läßt. Da es sehr merkwürdig erscheint, daß in zwei Fällen nur die theoretisch zu erwartende, ein drittes Mal die dreifache Sprunghöhe auftreten sollte, wären, falls nicht ein Fehler in der Ordinatenbezifferung vorliegt, Nachmessungen sehr erwünscht.

In bezug auf die in $CsJ_3$ im Gebiete der höheren Ordnungen auftretenden höheren Zacken ist dem allgemeinen Gedanken, daß es sich um enger gelegene Jod-Ebenen handelt, gewiß zuzustimmen, während die speziellere Auffassung der Verfasser den Gedanken in sich schließt, daß hier auch die interferierenden Wellenzüge allein vom Jod, als dessen Eigenstrahlung, herrührten. Es scheint schwer, aus den dem Verfasser vorliegenden Angaben eine sichere Ansicht über die wirkliche Struktur zu gewinnen.

---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 898, 1914.
[2]) R. Glocker, Phys. ZS. **19**, 66, 1918.

Es bleibt noch zu erörtern, wie eine schwache Abbildung der $K$-, speziell der $K\alpha$-Linien der Kristallelemente, die ja auch nach unserer Auffassung der Duaneschen Kurven als eine besondere aus dem Bisherigen nicht verständliche Erscheinung zu bestehen scheint, zustande kommen mag. Ein Gedanke, der hierfür nahe liegt, wird durch die eben veröffentlichte Beobachtung Walters[1]), daß diese Linienabbildung bei Photographie mit Drehkristall nicht aufzufinden ist, unterstützt. Man macht sich leicht klar, daß eine im Kristall erregte Eigenstrahlung von den umgebenden Kristallpartien ebenso gut unter den Winkeln, zu denen sie paßt, besonders stark reflektiert werden muß, als käme sie von außen. Wird, wie es hier geschieht, nur ein ganz schmaler Bereich des Kristalls angeregt, so muß ein Fächer von schmalen Bündeln zustande kommen. Für diese Erscheinung ist keinerlei Kohärenz der Strahlungen verschiedener Atome nötig, — eine Einkristall-Antikathode, in der die Anregung der Eigenstrahlen durch die Kathodenstrahlen geschieht, sollte dieselbe Erscheinung zeigen. Es fragt sich nur, wie stark sie hervortritt, denn sie ist von der unmittelbar nach vorn gehenden Strahlung überlagert, die nach allen Richtungen auseinander geht. In dieser ist, da die Eigenstrahlung im allgemeinen in einer gewissen Tiefe entsteht, also nach vorn eine Reihe von Netzebenen zu durchsetzen hat, bei den ausgezeichneten Winkeln ein schwaches Minimum durch Einwärtsreflexion zu erwarten. Bei einer Einkristall-Antikathode, in der die mittlere Entstehungstiefe wegen der starken Absorbierbarkeit der Kathodenstrahlen nur nach wenigen $\mu$ geht, wird dies Minimum weit schwächer sein als bei Anregung durch Röntgenstrahlen. Auf jeden Fall ist zu erwarten, daß es durch das (vermöge der Reflexion an den rückgelegenen Schichten, deren Zahl nur durch die Absorption der Strahlung selbst begrenzt wird, entstehende) Maximum überkompensiert wird. Die so ausgezeichneten Richtungen haben eine feste Lage zum Kristall und drehen sich mit ihm. Ihre Winkel gegen die Netzebenen sind dieselben wie die, unter denen die betreffenden Wellenlängen reflektiert werden würden, wenn sie von außen kämen. Führt man also, wie Clark und Duane, bei der Drehung eine Ionisationskammer gemäß der Braggschen Reflexionsbedingung mit doppelter Winkelgeschwindigkeit mit, so wird man gerade dann, wenn die Eigenwellenlänge von außen reflektiert werden würde, diese in fester Richtung zum Kristall liegenden Strahlen in die Kammer bekommen. Es entsteht also der Eindruck, als würden die Wellen-

[1]) B. Walter, ZS. f. Phys. **20**, 257, 1923.

längen des weißen Spektrums, die mit den Emissionswellenlängen der Kristallelemente übereinstimmen, besonders intensiv reflektiert. Summiert man hingegen, wie Walter, photographisch die Wirkungen verschiedener Kristallstellungen, so können sich die Reflexionsstellungen der Eigenstrahlen nicht auszeichnen, denn die betrachteten Strahlen drehen sich mit dem Kristall und überfahren dabei gleichmäßig einen großen Winkelbereich der photographischen Platte. Herr Walter erhält dementsprechend zwar den eingangs besprochenen Absorptionseffekt, also die „Abbildung der Grenzwellenlänge", hingegen nicht die Linienabbildung. Um zu prüfen, ob diese Wirkung auch quantitativ zur Wiedergabe der Duaneschen Beobachtungen genügt, können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Experimentell ist das Unmittelbarste der Versuch, die mit dem Kristall wandernden Bündel auch außerhalb der Kristallstellungen, die die Reflexion der betreffenden Wellenlänge aus dem Primärstrahl zulassen, nachzuweisen. Da solche Bündel von allen Netzebenen in allen für die betreffende Wellenlänge möglichen Ordnungen erscheinen sollten, erscheint zunächst unwahrscheinlich, daß sie existieren, da sie bisher noch nicht bemerkt worden sind. Indes haben bei den viel gebrauchten Materialien, Steinsalz, Kalkspat oder gar Zucker, auch die schwersten Atome so große Eigenwellenlängen, daß sie im eigenen Gitter entweder überhaupt nicht (Wellenlänge größer als doppelter größter Ebenenabstand) abgebildet werden können oder nur wenige Bündel zustande kommen lassen. Beim Zn des ZnS freilich oder gar dem J des KJ sollten ganze Fächer solcher Bündel möglich sein, und an solchen Materialien wird sich prüfen lassen, ob ihre Intensität beträchtlich genug ist, um innerhalb des weißen Spektrums hervorzutreten und die $\alpha$-Buckel der Clark-Duaneschen Kurven darzustellen. Da sie von der gewohnten Reflexionsregel abweichen, liegt die Frage nahe, ob wir nicht in den „X-Spitzen" dieser Autoren die Spur dieser Bündel zu sehen haben, denn diese entstehen ja erst mit der Anregespannung der Eigenstrahlen. Indes ist dem Verfasser bisher nicht gelungen, das nach der Beschreibung ziemlich verwickelte Richtungsverhalten dieser Spitzen mit dem zu erwartenden Benehmen der besprochenen Bündel in Übereinstimmung zu bringen. Zunächst ist zu wünschen, daß diese Erscheinungen experimentell weiter durchgeprüft werden.

Wenn nun auch diese ganzen Beobachtungen noch nichts Sicheres zu ergeben scheinen, das über den Kreis der bisher bekannten Erscheinungen hinausführt, so soll damit nicht gesagt sein, daß kein Interesse dafür bestände, die Wirkungen des Absorptionssprunges im

Kristall, der den Hauptteil dieser auffälligen Erscheinungen veranlaßt, so genau wie möglich quantitativ zu verfolgen. Unsere Rechnung nimmt an, daß die Absorptionssprünge voll zur Geltung kommen, berücksichtigt also nicht, daß sich bei den abbildenden Winkeln ein besonderer „Extinktionskoeffizient" äußern könne. Nach Darwin[1]) übertrifft dieser in einem ideal gebauten Kristall bei weitem den normalen Absorptionskoeffizienten; der Strahl sollte unter dem abbildenden Winkel schon in einer Tiefe erlöschen, in der er vermöge normaler Absorption noch kaum eine Schwächung erlitten hat. Da diese „Extinktion" auf Interferenz, also auf die Streuung zurückgeht, besteht für sie kein Grund, sich an der $K$-Grenze wesentlich zu ändern und da der normale Absorptionskoeffizient ihr gegenüber klein ist, sollte sich die $K$-Grenze in der Abbildung kaum bemerkbar machen. Da aber schon Bragg qualitativ bemerkt hatte, daß sie sich kräftig geltend macht, schließt Darwin, die wirklichen Kristalle seien gegenüber diesen scharfen Winkelanforderungen so unvollkommen, daß immer nur vereinzelte, in verschiedener Tiefe verstreute kleine Schollen die eigentliche Reflexion besorgten, deren Erreichung durch das andere Material hindurch vom normalen Absorptionskoeffizienten abhänge, so daß dieser sich doch für die Reflexionsintensität geltend mache. Unsere obige Überlegung scheint zu zeigen, daß die Intensitätsverhältnisse sogar quantitativ nahe der Wirkung normaler Absorption entsprechen. Es wäre zunächst zur Sicherung der hier besprochenen Auffassung wünschenswert, Fälle nachzuprüfen, in denen der Intensitätssprung besonders hoch werden sollte. Man berechnet z. B. daß in Cuprit $Cu_2O$, wo neben dem Kupfer, das einen höheren Sprung zeigt (7,3) als Cs und J (5,2), nur noch das leichte O in geringer Zahl vorhanden ist, die Intensität an der Kupfergrenze auf das 6,86fache springen sollte. Der starke Intensitätsabfall hinter der Grenze, der die amerikanischen Autoren an eine auffallend intensive Abbildung der $\beta$-Linie denken ließ und die Messung der Sprünge ungenau macht, hängt vermutlich von den Betriebsbedingungen ab und ist von Walter photographisch nicht wiedergefunden worden[2]).

Mit einer Steigerung der Genauigkeit in der Messung des Absorptionssprungs wird eine weitere theoretisch interessante Frage

[1]) C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 315 u. 675, 1914; s. auch Bragg, James und Bosanquet, Phil. Mag., März und Juli 1921.

[2]) Auf freundlichen Vorschlag von Herrn Sommerfeld, dem der Verf. diese Überlegungen mitteilte, wird Herr Dr. Ott im Münchener Institut für Theoretische Physik eine quantitative Nachprüfung dieser Erscheinungen anstellen.

zugänglich. Wir rechneten oben mit einem konstanten Streufaktor $\sigma$, — so, als wäre vor und hinter dem Sprung dieselbe Elektronenzahl im Atom für die Streuung tätig. Es ist aber sehr damit zu rechnen, daß in der Streutätigkeit der $K$-Elektronen gerade an der $K$-Grenze, die wir hier beobachten, eine Änderung eintritt. Die klassische Streuungstheorie setzt Frequenzen voraus, die hoch sind gegen jede Eigenfrequenz; hier überschreiten wir eine solche, von der wir von anderen Erscheinungen her wissen, daß sie für Einwirkungen von außen eine maßgebende Rolle spielt. Man mag sich etwa unmittelbar darauf berufen, daß die Fähigkeit des Lichtes, $K$-Elektronen lichtelektrisch zu erfassen, hier nach längeren Wellen hin plötzlich abbricht; — verliert es gleichzeitig und ebenso scharf die Fähigkeit, sie in erzwungene Schwingungen zu versetzen? — Die zwei $K$-Elektronen stellen bei Cu $^1/_{15}$, bei J $^1/_{27}$ der gesamten Elektronenzahl des Atoms vor. Eine etwas größere Sicherheit in der Messung der Sprunghöhe, als sie die Clark-Duaneschen Kurven ergeben, wird also bereits erkennen lassen, ob die $K$-Elektronen an der $K$-Grenze sprunghaft für die Streuung ausgeschaltet werden.

Schließlich verdient dieses Absorptionsphänomen, bei dem die Intensitäten so einfach mit den Absorptionsindizes zusammenhängen, für die Untersuchung der Feinstruktur der Absorptionsgrenzen in Betracht gezogen zu werden. Der aus den theoretischen Vorstellungen zu ziehende Schluß[1]), daß diese Erscheinung von der Außensituation des Atoms, speziell seinem Ionisationszustande abhängen müsse, bestätigt sich experimentell[2]). Zur Weiterentwicklung ist es wünschenswert, Fälle zu benutzen, in denen die Lage aller gleichartigen Atome möglichst gleich und wohldefiniert ist. Das wird im Kristall gut erfüllt sein, besser als z. B. bei Molekülen, die in gelöstem Zustande durch eine tragende Papierschicht verstreut worden sind. In Fällen, wo es leichter ist, einen abbildenden Kristall zu gewinnen als eine genügend dünne Absorptionsfolie, mag also der hier besprochene Vorgang auch zur Untersuchung der Feinstruktur der Grenzen Beachtung verdienen.

[1]) ZS. f. Phys. **1**, 125, 1920.

[2]) J. Bergengren, ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920; A. Lindh, ebenda **6**, 303, 1921; ausführlich Diss. Lund, 1923.

# Magnetonenzahlen und Atombau.

Von **Jakob Dorfmann** in Leningrad.

(Eingegangen am 28. Februar 1924.)

**Auf Grund der Annahme, daß Elektronengruppen mit einer ungeraden Anzahl gleichartiger Bahnen für den Paramagnetismus verantwortlich sind, wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen den empirischen Magnetonenzahlen und dem entsprechenden Atommodell aufgestellt. Es gelingt somit, den Ausbildungsgang der Elektronengruppen in den paramagnetischen Elementenfamilien magnetisch zu erforschen.**

In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuch gemacht, die empirisch ausgewerteten Magnetonenzahlen mit der neueren Atomtheorie von N. Bohr[1]) in Verbindung zu setzen. Die Magnetonenzahlen sollen direkt den allmählichen Ausbildungsgang einiger Bahngruppen im Atom (oder Ion) wiedergeben. Da die bisher erschienenen Arbeiten [Gerlach[2]), Sommerfeld[3])] nicht alle beobachteten Magnetonenzahlen erschöpfen, wird hier versucht die Mannigfaltigkeit der beobachteten Zahlen theoretisch herzuleiten. Im Gegensatz zu Cabrera[4]) gründe ich meine Betrachtungen auf die Realität des Bohrschen Magnetons; im Gegensatz zu Sommerfeld[5]) halte ich vorläufig an der Ganzzahligkeit aller Quantenzahlen fest. Die räumliche Quantelung der Elektronenbahnen wird hier also auf Grund der ursprünglichen Theorie von Pauli jun.[6]) durchgeführt.

I. Wir bemerken zunächst, daß die Atome, die nach Bohr eine abgeschlossene Atomkonfiguration und einen mehr oder weniger hohen Symmetriegrad besitzen, diamagnetisch sind. Die abgeschlossenen Gruppen bestehen aus 2, 4, 6, 8 gleichartigen $n_k$-Bahnen. Wir nehmen daher an, daß eine Gruppe mit gerader Anzahl gleichartiger Bahnen diamagnetisch ist. Andererseits zeigt die Bohrsche Theorie, daß der Paramagnetismus dann beobachtet wird, wenn man im Atom die Anwesenheit einer Gruppe mit ungerader Anzahl 1, 3, 5, 7 usw. gleichartiger $n_k$-Bahnen vermuten kann. So tritt z. B. der Paramagnetismus in der Eisenfamilie dann auf, wenn die $3_1$-, $3_2$-, $3_3$-Bahngruppen allmählich von einer Konfiguration $4-3_1$-, $4-2$-, $0-3_3$- zu $6-3_1$-,

[1]) ZS. f. Phys. **9**, 1, 1922; **12**, 342, 1923; Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923 (Kayserheft).

[2]) Phys. ZS. **24**, 272, 1923.

[3]) ZS. f. Phys. **14**, 1, 1923.

[4]) Journ. de phys., Dec. 1922.

[5]) loc. cit.

[6]) Phys. ZS. **21**, 615, 1920; vgl. auch Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., Kap. IV, § 7.

$6-3_2$-, $6-3_3$-Bahnen übergehen, und verschwindet, sobald die Gruppen wieder abgeschlossen sind.

Eine Bahngruppe mit einem Elektron besitzt ein magnetisches Moment, das einfach durch die $k$-Zahl der Bahn gegeben ist. Besitzt aber eine Gruppe 3, 5, 7 Bahnen, so hängt das magnetische Moment der Gruppe nicht nur von $k$ ab, sondern auch von der gegenseitigen Orientierung gleichartiger Bahnen zueinander. Sind $(2p+1)$ Bahnen in der $n_k$-Gruppe vorhanden, so nehme ich an, daß $2p$-Bahnen miteinander einen symmetrischen diamagnetischen Komplex gebildet hatten, während die eine überschüssige Bahn am Paramagnetismus teilnimmt und dem Atom ein Moment von $k$-Einheiten verleiht.

Sind im Atom mehrere „asymmetrische" Gruppen gleichzeitig vorhanden, so lassen wir zwei Möglichkeiten zu: die Momente der einzelnen Gruppen bleiben entweder einander immer parallel, was zu ihrer Addition führt, oder aber sie wirken vollständig unabhängig voneinander. Die zwei Koppelungsarten führen zu ganz verschiedenen effektiven Magnetonenzahlen; im Falle der Addition bilden die Momente $k_1$, $k_2$, $k_3$ usw. zusammen einen Magnet mit $k_1+k_2+k_3+\cdots=Q$ Bohrschen Magnetonen, während im Fall der autonomen Wirkung die statistische Mittelbildung innerhalb jeder Gruppe für sich zu berechnen wäre. So würde sich z. B. bei $k_1=1$ und $k_2=2$ im Additionsfall $Q_k=3$ und nach Paul jun. die effektive Magnetonenzahl (also das nach der klassischen Methode von Langevin in Weissschen Einheiten ausgedrückte Atommoment) zu $M_W=18{,}6$; im Falle der selbständigen Wirkung aber zu $M_W=16{,}2$ ergeben.

Diese Zahlen sind in folgender Weise erhalten worden. Die Suszeptibilität $\chi$ von atomaren Quantenmagneten $M$ ist

$$\chi=\frac{M^2N}{bT}\gamma\ ^{1}).$$

Im Falle der Addition der Momente ist

$$M^2=\frac{\chi bT}{\gamma N}=(M_1+M_2+\cdots M_i)^2. \qquad (1)$$

Im Falle der unabhängigen Wirkung mehrerer Bahnen ist aber

$$\chi=\frac{N}{bT}(M_1^2\gamma_1+M_2^2\gamma_2+\cdots M_i^2\gamma_i),$$

also

$$M^2=\frac{\chi bT}{N}\left(\frac{1}{\gamma_1}+\frac{1}{\gamma_2}+\cdots\frac{1}{\gamma_i}\right)=(M_1^2+M_2^2+\cdots M_i^2). \qquad (2)$$

---

[1]) $N$ ist die Konstante von Avogadro, $b$ die Konstante von Boltzmann, $T$ die absolute Temperatur, $\gamma$ der mittlere $\cos^2\Theta$, wo $\Theta$ den Winkel zwischen der Feldrichtung und dem Atommoment bezeichnet.

Unter $M_W$ verstehen wir also $M$ nach (1) oder (2) berechnet und in Weissschen Einheiten ausgedrückt. Obgleich jetzt noch keine direkten Gesetze über die Art der Koppelung in verschiedenen Atomkonfiguration aufzubauen sind, und wir a priori gar nicht imstande sind zu beurteilen, welche Bahnen miteinander zu koppeln, welche aber lose zu lassen sind, wollen wir hier eine formale Regel aufstellen, die nun a posteriori bekräftigt wird. Wir glauben nämlich, daß die Momente der Bahnen mit gleichen Hauptquantenzahlen miteinander gekoppelt addiert sind. Diese Gruppenmagnete verhalten sich dem äußeren Felde gegenüber unabhängig voneinander (nur beim Cr, Mn und Pr scheinen zwei Bahnen mit verschiedenen Hauptquantenzahlen miteinander gekoppelt zu sein).

Fassen wir jetzt unsere Haupthypothesen zusammen:

1. Bahngruppen mit ungerader $(2p+1)$ Anzahl gleichartiger Quantenbahnen sind für den Paramagnetismus verantwortlich (asymmetrische Gruppen).

2. In einer jeden asymmetrischen Gruppe mit $(2p+1)$-Bahnen ist nur eine einzige „überschüssige" $n_k$-Bahn als ein frei drehbares Magnetchen mit $k$ Bohrschen Magnetonen anzusehen.

3. Die Momente der überschüssigen Quantenbahnen in verschiedenen Gruppen des Atoms addieren sich, wenn ihre Hauptquantenzahlen gleich sind, und wirken unabhängig, wenn ihre $n$ verschieden sind.

Aus diesen Postulaten folgt sofort der Satz:

Das Atommoment $M_B$[1]) darf nicht die Summe der azimutalen Quantenzahlen der asymmetrischen Gruppen $Q_k$ überschreiten.

$$M_B \leqslant Q_k.$$

Dieser Satz erlaubt uns die größten Atommomente, die im periodischen System auftreten können, jedesmal aus der Bohrschen Atomtheorie abzuschätzen. In der Eisenfamilie sind die Gruppen $3_1$, $3_2$, $3_3$ und $4_1$ asymmetrisch. Sind sie gleichzeitig alle asymmetrisch, und zwar so, daß sie sich addieren, so haben wir

$$M_B = Q_k,$$

wo

$$Q_k = 1+2+3+1 = 7$$

ist. Bei den Yttererden (Sm–Lu) sind wahrscheinlich die $4_1$-, $4_2$-, $4_3$-, $4_4$- und $6_1$-Bahnen asymmetrisch, also falls wiederum

$$M_B = Q_k, \qquad M_B = Q_k = 1+2+3+4+1 = 11.$$

[1]) $M_B$ ist das Atommoment in Bohrschen Magnetonen ausgedrückt. $Q_k = k_1 + k_2 + k_3 + \cdots k_i$, wo $k$ die azimutale Quantenzahl bezeichnet.

Bei der Sauerstoffamilie sind es die $2_1$- und $2_2$-Bahnen, also

$$M_B \leqslant Q_k = 1 + 2 = 3.$$

In der folgenden Tabelle 1 sind die größten berechneten und gemessenen $M_B$ und $M_W$ angeführt.

Tabelle 1.

| $Q_k$ | $M_B$ maximal berechnet | $M_W$ maximal berechnet | $M_W$ maximal gemessen |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff 3 . . . . . | 3 | 18,6 | 10—14 |
| Eisenfamilie 7 . . . . . | 7 | 38,6 | 29—30 |
| Yttererden 11. . . . . | 11 | 58,5 | 53—56 |

Bei der Pd-Familie und der Pt-Familie, die bisher leider noch nicht genügend untersucht worden sind, können wir also, nach dem Bohrschen Schema, für das $M_W$ höchstens 38,6 erwarten.

II. Wir wenden nun die angeführten drei Grundsätze auf die Eisenfamilie an. Wir berechnen zunächst die möglichen $M_W$, die bei der Asymmetrie der $3_1$-, $3_2$-, $3_3$- und $4_1$-Bahnen auftreten können, indem wir alle möglichen Kombinationen berücksichtigen. In der nächsten Tabelle 2 sind die sich additiv verhaltenden Momente durch das $+$-Zeichen, unabhängig wirkende durch das Semikolon verbunden.

Tabelle 2.

| Bahnenkombination | $M_W$ | Bahnenkombination | $M_W$ |
|---|---|---|---|
| $(3_1)$. . . . . | 8,6 | $(3_1)$; $(4_1)$. . . . . | 12,5 |
| $(4_1)$. . . . . | 8,6 | $(3_2)$; $(4_1)$. . . . . | 16,2 |
| $(3_2)$. . . . . | 13,6 | $(3_3)$; $(4_1)$. . . . . | 20,6 |
| $(3_3)$. . . . . | 18,6 | $[(3_1) + (3_2)]$; $(4_1)$. . . . . | 20,6 |
| $(3_1) + (3_2)$ . . . . . | 18,6 | $[(3_1) + (3_3)]$; $(4_1)$. . . . . | 25,2 |
| $(3_1) + (3_3)$ . . . . . | 23,6 | $[(3_2) + (3_3)]$; $(4_1)$. . . . . | 30 |
| $(3_2) + (3_3)$ . . . . . | 28,6 | $[(3_1) + (3_2) + (3_3)]$; $(4_1)$ . | 37,4 |
| $(3_1) + (3_2) + (3_3)$ . . . . | 33,6 | | |

Dieser Tabelle fügen wir noch eine Konfiguration hinzu:

$$[(3_1) + (3_2)]; [(4_1)] + (4_2)], \quad M_W = 26{,}7.$$

Wie wir sehen werden, muß diese Konfiguration ebenfalls herangezogen werden, um das Tatsachenmaterial zu erschöpfen. Das einmalige Auftreten einer $4_2$-Bahn ist als eine Ausnahme zu betrachten und wird dadurch begründet, daß in den Elementen Ca und Zn, die am Anfang und am Ende der Eisenfamilie stehen, die Tripletterme in den Serienspektren auf höhere Quantenzahlen deuten als man hier vermuten könnte. N. Bohr glaubt, daß hier beim Ca und Zn die $5_1$-Bahnen auftreten, während schon beim nächsten Element Ga die $4_2$-Bahn als eine Grundbahn vorhanden ist.

Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit dem Beobachtungsmaterial können wir für jedes Ion der Eisenfamilie einige bestimmte Möglichkeiten der Verteilung der Elektronen zwischen den Bahngruppen ableiten. Diese möglichen Konfigurationen sind in der Tabelle 3 samt den beobachteten $M_W$ angeführt [1]).

Tabelle 3.

| Ion | $M_W$ beob. | $M_W$ ber. | Bahnenkonfiguration |
|---|---|---|---|
| $\ddot{\ddot{S}}c$ | 0 | 0 | symmetrisch |
| $\ddot{\ddot{T}}i$ | 9 (?) | 8,6 | $(4_1)$ oder $(3_1)$ |
| $\ddot{V}$ | 9,21 (?) | 8,6 | $(4_1)$ „ $(3_1)$ |
| $\ddot{C}r$ | 18,5 ± 0,5 | 18,6 | $(3_2)$ oder $[(3_1) + (3_2)]$ |
| $\ddot{C}r$ | 24,0 ± 0,5 | 23,6 | $[(3_1) + (3_2)]$ |
| $\ddot{\ddot{M}}n$ | 24 bis 25 (?) | 23,6 | $[(3_1) + (3_2)]$ |
| $\ddot{M}n$ | 29,2 ± 0,3 | 28,6 oder 30 | $[(3_2) + (3_2)]$ oder $[(3_2) + (3_2)]$; $(4_1)$ |
| $\ddot{\ddot{F}}e$ | 28,97 ± 0,03 | 28,6 oder 30 | $[(3_2) + (3_2)]$ „ $[(3_2) + (3_2)]$; $(4_1)$ |
| $\ddot{F}e$ | 26,5 ± 0,3 | 26,7 | $[(3_1) + (3_2)]$; $[(4_1) + (4_2)]$ |
| $\ddot{C}o$ | 25 ± 0,5 | 25,2 | $[(3_1) + (3_2)]$; $(4_1)$ |
| $\ddot{N}i$ | 16 ± 0,2 | 16,2 | $(3_2)$; $(4_1)$ |
| $\ddot{C}u$ | 9,5 ± 0,2 | 8,6 | $(3_1)$ oder $(4_1)$ |
| $\ddot{Z}n$ | 0 | 0 | symmetrisch |

Um jetzt eindeutige Resultate über den Ionenbau zu erhalten, stellen wir einige Prinzipien der schrittweisen Ausbildung der entsprechenden Bahngruppen innerhalb der Eisenfamilie auf. Die allmähliche Evolution soll in der Weise vorwärts gehen, daß neue Elektronen erst von der $3_2$-, dann von der $3_2$- und endlich von der $3_1$-Gruppe aufgenommen werden. Die $3_1$-Gruppe wird zuerst ausgefüllt. Diese Art der schrittweisen Ausbildung ist eigentlich nicht einleuchtend genug und natürlich wenig begründet; in ihrem Anfangs- und Endstadium ist diese Annahme im Einklang mit den Ausführungen von Bohr.

Jetzt können wir direkt zum Aufbau der Ionenmodelle übergehen, die in der folgenden Tabelle 4 angeführt sind. Die Koppelungsregel wird, wie erwähnt, in den identisch aufgebauten $\ddot{C}r$ und $\ddot{M}n$ durchbrochen. Mit $N_e$ wird die Gesamtzahl der Elektronen im Ion bezeichnet.

[1]) Diese Zahlen sind den Arbeiten von Cabrera, Pascal, Mrs. Brant und ihren Mitarbeitern entnommen. Da aber in dem zusammenfassenden Bericht von Cabrera (Journ. de phys., Dec. 1922, ebenda die gesamte Literatur angeführt) die empirischen Zahlen abgerundet sind, ziehe ich das wirkliche Tatsachenmaterial zum Vergleich heran.

Dieses Schema kann zwar an einigen Beispielen geprüft werden, darf aber natürlich nur als ein vorläufiges Arbeitsschema angesehen werden, denn es gründet sich auf willkürliche Annahmen.

Die absonderliche Form des $\ddot{\text{Fe}}$ deutet auf eine besonders leichte Oxydierungsmöglichkeit; wie bekannt wird tatsächlich $\ddot{\text{Fe}}$ direkt in Luft zu $\ddot{\ddot{\text{Fe}}}$ oxydiert.

Der Verschiebungssatz von Kossel läßt vermuten, daß $\dddot{\text{Ti}}$ dem Kalium analog gebaut ist, was tatsächlich aus dem Vergleich der Tabelle 4 mit dem Bohrschen Schema folgt. Allerdings ist das Kosselsche Gesetz kein universell wirkendes Gesetz und wird in zahlreichen Fällen durchbrochen, da doch die Konfiguration eines Atomsystems sowohl von der Anzahl der Elektronen als auch von der Kernladung abhängt[1]).

Tabelle 4.

| Ion | $N_s$ | $1_1$ | $2_1$ | $2_2$ | $3_1$ | $3_2$ | $3_3$ | $4_1$ | $4_2$ | Konfiguration | $M_W$ ber. | $M_W$ beob. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\dddot{\text{Sc}}$ | 18 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | — | — | — | symmetrisch | 0 | 0 |
| $\dddot{\text{Ti}}$ | 19 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | — | 1 | — | $(4_1)$ | 8,6 | 9 (?) |
| $\ddot{\text{Ti}}$ | 20 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 1 | 1 | — | $(3_3)$; $(4_1)$ | 20,6 | ? |
| $\ddot{\text{V}}$ | 21 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 | 1 | — | $(4_1)$ | 8,6 | 9,21 |
| $\dddot{\text{Cr}}$ | 21 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | — | — | $(3_3)$ | 18,6 | 18,5 ± 0,5 |
| $\ddot{\text{Cr}}$ | 22 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 1 | — | $[(3_3)+(4_1)]$ | 23,6 | 24 ± 0,3 |
| $\dddot{\text{Mn}}$ | 22 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 1 | — | $[(3_3)+(4_1)]$ | 23,6 | 24 — 25 |
| $\dddot{\text{Mn}}$ | 23 | 2 | 4 | 4 | 4 | 5 | 3 | 1 | — | $[(3_3)+(3_3)]$; $(4_1)$ | 30 | 29,2 ± 0,3 |
| $\dddot{\text{Fe}}$ | 23 | 2 | 4 | 4 | 4 | 5 | 3 | 1 | — | $[(3_3)+(3_3)]$; $(4_1)$ | 30 | 28,97 |
| $\ddot{\text{Fe}}$ | 24 | 2 | 4 | 4 | 5 | 5 | 2 | 1 | 1 | $[(3_1)+(3_2)]$; $[(4_1)+(4_2)$ | 26,7 | 26,5 ± 0,3 |
| $\ddot{\text{Co}}$ | 25 | 2 | 4 | 4 | 5 | 6 | 3 | 1 | — | $[(3_1)+(3_2)]$; $(4_1)$ | 25,2 | 25 ± 0,3 |
| $\ddot{\text{Ni}}$ | 26 | 2 | 4 | 4 | 6 | 5 | 4 | 1 | — | $(3_3)$; $(4_1)$ | 16,2 | 16 ± 0,2 |
| $\dot{\text{Cu}}$ | 27 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 4 | 1 | — | $(4_1)$ | 8,6 | 9,5 ± 0,2 |
| Cu | 28 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 4 | 2 | — | symmetrisch | 0 | 0 |
| Zn | 28 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | — | — | „ | 0 | 0 |

III. Unsere Hypothesen erlauben in derselben Weise ein Schema der seltenen Erden aufzubauen. Allerdings sind hier die empirischen Magnetonenzahlen etwas zweifelhaft. Wie auch Bohr vermutet, lassen wir hier die Bahnen $4_1$, $4_2$, $4_3$, $4_4$, $5_3$ und $6_1$ in Ausbildung begriffen sein. Im Gegensatz zu Bohr nehmen wir aber an, daß bei den Cererden die $5_3$-Gruppe zum vorläufigen Abschluß kommt,

[1]) Die $\ddot{\text{V}}$ und $\dddot{\text{Cr}}$ sollten nach Kossel gleichgebaut sein; nach den empirischen Magnetonenzahlen scheint es, daß das 21. Elektron bei $\ddot{\text{V}}$ in einer $4_1$-Bahn gebunden ist, während beim $\dddot{\text{Cr}}$ die größere Kernladung es bewirkt, daß das betreffende Elektron auf einer $3_3$-Bahn sich bewegt.

Tabelle 5 [1]).

| Ion | $N_\varepsilon$ | $1_1$ | $2_1$ | $2_2$ | $3_1$ | $3_2$ | $3_3$ | $4_1$ | $4_2$ | $4_3$ | $4_4$ | $5_1$ | $5_2$ | $5_3$ | $6_1$ | $6_2$ | $7_1$ | Bahnenkonfiguration | $M_W$ ber. | $M_W$ beob. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| La | 54 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | — | 4 | 4 | — | — | — | — | symmetrisch | 0 | 0 |
| Ce | 55 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | — | 4 | 4 | — | 1 | — | — | $(6_1)$ | 8,6 | 10—11 |
| Pr | 56 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | — | 4 | 4 | — | 1 | — | 1 | $[(6_1)+(7_1)]$ | 13,6 | 13—15 |
| Nd | 57 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | — | 4 | 4 | 1 | 2 | — | — | $(5_3)$ | 18,6 | 17—19 |
| —? | 58 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 1 | 4 | 4 | 2 | 1 | — | — | $(4_4)$; $(6_1)$ | 25,2 | ? |
| Sm | 59 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 2 | 4 | 4 | 2 | 1 | — | — | $(6_1)$ | 8,6 | $\sim 8$ |
| Eu | 60 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 2 | 4 | 4 | 2 | 1 | 1 | — | $[(6_1)+(6_2)]$ | 18,6 | 18,39 |
| Gd | 61 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | 3 | 4 | 4 | 2 | 1 | — | — | $[(4_3)+(4_4)]$; $(6_1)$ | 39,7 | 37—41 |
| Tb | 62 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 3 | 4 | 4 | 2 | 1 | — | — | $[(4_2)+(4_3)+(4_4)]$; $(6_1)$ | 48,5 | 48—50 |
| Dy | 63 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 7 | 3 | 4 | 4 | 2 | 1 | — | — | $[(4_1)+(4_2)+(4_3)+(4_4)]$; $(6_1)$ | 54 | 52—56 |
| Ho | 64 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 7 | 3 | 4 | 4 | 2 | 2 | — | — | $[(4_1)+(4_2)+(4_3)+(4_4)]$ | 53,5 | 52—54 (?) |
| Er | 65 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 8 | 7 | 7 | 3 | 4 | 4 | 2 | 2 | — | — | $[(4_2)+(4_3)+(4_4)]$ | 47,7 | 46,5—47 |
| Tu | 66 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 | 7 | 4 | 4 | 4 | 2 | 1 | — | — | $(4_3)$; $(6_1)$ | 20,6 | ? |
| Yb (Ad) | 67 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 | 7 | 4 | 4 | 4 | 2 | 2 | — | — | $(4_3)$ | 18,6 | $\sim 20$ |
| Lu (Cp) | 68 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 | 8 | 4 | 4 | 4 | 2 | 1 | 1 | — | $[(6_1+(6_2)]$ | 18,6 | $> 0$ (?) |
| Hf | 68 | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 | 8 | 6 | 4 | 4 | 2 | — | — | — | symmetrisch | 0 | ? |

[1]) Die experimentellen $M_W$ entstammen den Arbeiten von Urbain und Jantsch (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb. C. R. **147**, 1286, 1908; vgl. Weiss, Arch. de Sc. 1910), Liebknecht u. Wills (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Yb), Ann. d. Phys. **1**, 172, 1900, Williams (Nd, Gd, Er, Dy, Sm, Phys. Rev. **12**, 158, 1918 und **14**, 348, 1919; vgl. auch Cabrera, Anales Esp. Fis y Quimica 1919, Febrero, S. 76). Wedekind (Ber. d. D. Chem. Ges. **54**, 253, 1921); G. Wistband [Ho (?) Diss. Upsala 1916 nach den Fortschr. der Physik]. Beim Sm ziehen wir die Daten von Urbain denen von Liebknecht vor, da auch die reinen Präparate von Williams dieselbe Suszeptibilität zeigen.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Woltjer und Kamerlingh Onnes (Comm. Leid. Nr. 167 c) sind für das Gd die $M_W$-Zahlen 38,65 und 39,82 angegeben.

und daß erst dann in den Yttererden neue Elektronen in die vierquantigen Gruppen eindringen können, während nun die $5_3$-Bahnen unverändert bleiben. In einigen Fällen haben wir die Anwesenheit der $7_1$- und $6_2$-Bahnen vermutet. Diese Annahme basiert auf demselben Ideengang, wie die Vermutung über die Existenz der $4_2$-Bahnen in der Eisenfamilie. In der Tabelle 5 ist das Schema der Ionen angeführt. Auch hier können wir vermuten, daß das $\ddot{\ddot{C}}e$ dem Cs, das $\ddot{\ddot{P}}r$ dem Ba und das $\ddot{\ddot{N}}d$ dem Ce-Atom analog gebaut sind. Beim $\ddot{\ddot{C}}e$ und $\ddot{\ddot{N}}d$ ist diese Analogie tatsächlich vorhanden, wie es ein Vergleich mit dem Bohrschen Schema zeigt. Wegen der großen Kernladung, also der verhältnismäßig kleinen Ladungsdifferenz zwischen zwei folgenden Elementen soll hier das Kosselsche Gesetz natürlich besser gelten als in den leichteren Elementen der vierten Periode. Viel unbestimmter steht es mit dem $\ddot{\ddot{P}}r$, denn es müßte analog dem Triplettschema des Ba-Atoms gebaut, also mit einer $6_1$- und einer $7_1$-Bahn versehen sein. Diese Bahnen würden aber nur im Falle der Addition das beobachtete $M_W = 13{,}6$ ergeben, was auf eine Ausnahme von unserer Koppelungsregel deuten muß (wie beim $\ddot{C}r$ und $\ddot{M}n$). Es ist aber besonders interessant, daß sowohl in der Eisenfamilie, als auch hier dieser Durchbruch der Regel bei ganz ähnlichen Verhältnissen auftritt, wo zwei in der Tabelle nebeneinander stehende (Zwischenbahnen sind hier nicht vorhanden) Bahnen ins Spiel treten.

Zusammenfassung. Im vorliegenden Artikel wird ein Versuch gemacht, im Gegensatz zu den Arbeiten von Cabrera, Dauvillier und Sommerfeld die neuere Atomtheorie von Bohr zur Interpretation der empirisch ausgewerteten Magnetonenzahlen heranzuziehen. Die Anwendung auf die einzelnen Atome und Ionen konnte nur auf Grund hypothetischer Annahmen über die Elektronenverteilung und ihre Koppelungsart durchgeführt werden. Es ist somit eine genügende Übereinstimmung des gesamten Beobachtungsmaterials sowohl in der Eisenfamilie, wie auch in der Gruppe der seltenen Erden mit der Rechnung erzielt worden.

Zum Schluß sei mir erlaubt, meinen tiefsten Dank Herrn Akademiker Prof. A. F. Joffé und Herrn J. I. Frenkel für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen und zahlreiche wertvolle Ratschläge auszusprechen.

Den Herrn Prof. D. S. Roschdestwensky und D. N. Monastirsky bin ich ebenfalls meinen innigsten Dank schuldig.

Leningrad, Physik.-Techn. Röntgeninstitut, Februar 1924.

# Über eine photographische Methode im Ultrarot.

Von **A. Terenin** in Leningrad (Petrograd).

(Eingegangen am 6. März 1924.)

Die entschleiernde Wirkung ultraroter Strahlen auf vorher belichtete photographische Platten wird zur Ausarbeitung einer Methode benutzt, die ermöglicht, bis 1,13 $\mu$ vorzudringen.

Die Schwierigkeiten, die der Forschung der ultraroten Spektrallinien im Wege stehen, sind bekannt. Neben den umständlichen thermischen Methoden aller Art (Thermosäule, Mikroradiometer u. dgl.), haben wir, als praktisch brauchbare, nur folgende photographische Methoden, welche die aufs höchste getriebene Empfindlichkeit der thermischen Instrumente mit seinen augenfälligen Nachteilen durch die Aufspeicherungsfähigkeit der photographischen Platte zu ersetzen versuchen: 1. das rein photographische Verfahren mit Anwendung von Dicyanin-sensibilisierten Platten; 2. das phosphoro-photographische Verfahren, d. h. die photographische Aufnahme des ultraroten Spektrums, wie es sich auf Phosphoren, infolge auslöschender Wirkung ausbildet [1]).

Die erste Methode wird heute allgemein angewendet; nach den letzten Angaben amerikanischer Physiker [2]) ermöglicht sie sehr gute Gitteraufnahmen von Spektren bis zu 1 $\mu$ (mit Expositionszeiten von mehreren Stunden); der grundsätzliche Nachteil liegt hier in der schnellen Zersetzung des sensibilisierenden Farbstoffs und es scheint nicht möglich mit heutigen Sensibilisatoren 1 $\mu$ bequem überschreiten zu können. Die unter 2. genannte Methode, obwohl sie Aufnahmen bis etwa 2 $\mu$ ermöglicht, muß, um allgemein verwendbar zu sein, entsprechenden Vereinfachungen unterzogen werden.

Diese Sachlage veranlaßte mich bei einer Untersuchung, in welcher es sich um Aufnahmen in der Gegend von 1 $\mu$ handelte [3]), auf anderen Wegen Erfolg zu suchen.

Es gibt nämlich, längst bekannt in der photographischen Literatur, eine eigentümliche Wirkung der ultraroten Strahlung: wenn

---

[1]) Nicht erwähnt sind: die Emulsion für Ultrarot von Abney und Ritz, das Verfahren von Zenneck (Phys. ZS. 1906) und die okulare phosphorographische Methode von Becquerel, da sie keine große praktische Anwendung gefunden haben.

[2]) Siehe Angaben bei Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 200, 1921.

[3]) A. Terenin, Trans. Optic. Institut. Petrograd. **2**, Nr. 11, 1921 oder Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Abt., **50**, 77, 1921; Phys. Ber. **4**, 1478, 1923.

man eine hochempfindliche photographische Platte einer kurz andauernden oder schwachen Belichtung von aktinischer Strahlung aussetzt, nachher im Ultrarot exponiert und entwickelt, so bekommt man ein positives Bild des ultraroten Spektrums, d. h. eine Vernichtung des Schleiers an Stellen, wo die ultraroten Strahlen gewirkt haben[1]).

In dieser Ausführung ist der Effekt der Entschleierung wenig ausgeprägt. Der erste Fortschritt wurde von Millochau erzielt[2]), der, von der Beobachtung ausgehend, daß die ultraroten Strahlen in die empfindliche Schicht nur oberflächlich eindringen, während die aktinische Strahlung der Vorbelichtung sie ganz durchsetzen können, die photographische Schicht mit solchen Farbstoffen zu färben versuchte, die die aktinische Strahlung absorbieren, die ultrarote dagegen frei durchlassen. Er erhielt die besten Resultate mit Malachitgrün.

Meine Versuche knüpften an dieses Verfahren an; ich erhielt Aufnahmen bis etwa $1\,\mu$; in dem Gang der weiteren Versuche erwies es sich, daß die intensive Färbung, die Millochau angewendet hat, keineswegs als für diese Erscheinung grundsätzlich notwendig zu erachten ist, ja dagegen meist störend wirkt, da man bei abwechselndem Eintauchen in wässerige und alkoholische Bäder, sehr leicht ein trübes fleckiges Bild bekommt.

Ich erzielte in dieser Hinsicht die besten Resultate, wenn ich auf jede intensive Färbung verzichtete und ein einziges Bad der färbenden Lösung von der Konzentration 1:25 000, wie bei gewöhnlicher Sensibilisation angewendet hatte; bei solcher Bearbeitung wird der empfindlichen Schicht nur eine eben wahrnehmbare grüne Färbung erteilt. Es scheint somit, daß die eigentümliche Wirkung des Farbstoffs nicht eine bloß nebensächliche Wirkung als Lichtfilter, sondern eher eine mehr innige, chemische ist. Ich habe eine Reihe anderer grüner und schwarzer Farbstoffe untersucht: Jodgrün, Brillantgrün, Methylgrün, Naphthalingrün, Naphtholgrün, Methylviolett, Nigrosin, Wollschwarz, Cyanin; die besten Resultate erhielt ich, neben Malachit-, mit Jod- und Brillantgrün, die ziemlich gleich wirken; bei Nigrosin, Wollschwarz, Cyanin ist die Entschleierung weniger ausgeprägt. Dabei ist zu bemerken, daß die Wellenlängen, bei denen der Effekt sein Vorzeichen ändert, d. h. wo das positive (entschleierte) Bild des Spektrums in ein negatives (schwarzes) übergeht, für verschiedene Farben ver-

---

[1]) Diese Erscheinung ist augenfällig der gewöhnlichen Solarisation ähnlich, aber der Unterschied liegt hier darin, daß die ultraroten Strahlen selbst keine Schwärzung hervorgerufen haben.

[2]) Millochau, C. R. **142**, 1407, 1906; **143**, 108, 1906; **144**, 725, 1907; Phys.-Chem. Zentralbl. **5**, 401, 1908.

schieden sind. Die langwellige Grenze der Entschleierung zeigt aber keine deutliche Verschiebung und ist dieselbe, wie sie, cet. par., die Platte selbst ohne jede Färbung (aber mit Vorbelichtung) liefert; sie wird, augenfällig, durch die gegebene Emulsion bedingt. Ich untersuchte auch Dicyanin: die Wellenlängen, bei denen die Entschleierung beginnt, wurde nach Ultrarot verschoben, die langwellige Grenze aber war nahezu dieselbe.

Die spektrale Zusammensetzung der Vorbelichtung scheint ziemlich gleichgültig zu sein.

Die Methode, wie ich sie nun anwende, kann folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden:

1. Die photographische Platte. Je empfindlicher, grobkörniger sie ist, desto besser; ich verwende Ilford Monarch, man kann aber mit Eastman Super Sensitive und $\Sigma$-Lumière auskommen.

2. Die Bearbeitung der Platte. Man läßt die Platte in einer Lösung von

| | |
|---|---|
| Wasser (destill.) . . . . . | 100 ccm |
| Äthylalkohol . . . . . | 50 „ |
| Wässerige Jodgrünlösung (1 : 1000) . . | 6 „ |

im Dunkeln 5 Minuten lang liegen; diese Lösung genügt für etwa 10 Platten (9 × 12). Nachher läßt man sie von selbst oder in einem Luftstrom austrocknen. In diesem Zustande kann die Platte monatelang aufbewahrt werden.

3. Die Vorbelichtung. Man belichtet die Platte 10 bis 20 Sek. lang mittels einer 1 bis 2 Kerzen-Glühlampe auf 1 m Entfernung.

4. Aufnahme des ultraroten Spektrums. Man exponiert die Platte im Spektrographen mit Einschaltung in den Gang der Strahlen eines Ultrarot-Lichtfilters, um jede diffuse aktinische Strahlung auszuschalten; ich verwende nach Paschen die Wrattengelatinefilter Nr. 29 und Nr. 45 zusammen (ohne Wasser, das hier überflüssig ist). Die Aufnahmezeiten sind von der verfügbaren Lichtmenge und der geforderten Wellenlänge abhängig. Bei lichtstarken Prismenapparaten kann man mit 30 Minuten bis 1 Stunde auskommen; bei 2 bis 3 Stunden kann man bis etwa 1,13 $\mu$ vordringen; bei Gitterapparaten sind diese Zahlen natürlich zu erhöhen[1]). Um Lichthöfe zu vermeiden, die bei stundenlanger Belichtung bei kürzeren ultra-

[1]) Aufnahmen und nähere Zahlenangaben sind in meinem Aufsatz (l. c.) zu finden.

roten Wellenlängen [1]) sich ausbilden, pflegte ich, wie üblich, die Glasseite der Platte mit Asphaltlack zu überziehen.

5. Entwicklung und Fixierung geschehen in gewöhnlicher Weise mit jedem schnell arbeitenden Entwickler, ohne KBr, in voller Dunkelheit 2 bis 3 Minuten lang.

Von einer Theorie dieser Erscheinung ist meines Erachtens noch nichts zu sagen, da die Erklärung der Vorgänge bei dem direkten Effekt — der gewöhnlichen Sensibilisation — sich als eine außerordentlich schwierige Aufgabe erwiesen hat. Man könnte sich gewiß ein entsprechend vereinfachtes Schema vorstellen: die komplexen Bromsilberfarbstoffmoleküle werden bei Vorbelichtung in einen angeregten metastabilen Zustand versetzt, welcher unter Wirkung der ultraroten Strahlen imstande ist direkt oder auf Umwegen in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren; die näheren diesbezüglichen experimentellen Angaben fehlen jedoch und dieses Schema muß zunächst an einfachsten Fällen studiert werden.

Die hier niedergelegte Methode scheint am meisten zu Absorptionsuntersuchungen geeignet, bei welchen die Intensität der Lichtquelle nicht begrenzt ist.

Optisches Institut.

---

[1]) Das Maximum der entschleiernden Wirkung liegt bei etwa 0,8 $\mu$.

# Die Terme der (C + H)-Banden.

Von **A. Kratzer** in Münster i. W.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1924.)

**Mittels der Kombinationsbeziehungen zwischen den 12 Zweigen der (C + H)-Bande 4300 Å werden die Terme isoliert und durch die Formel $b(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\varepsilon)^2+\cdots$ von Kramers und Pauli dargestellt. Anfangs- und Endterm sind vierfach; im Endterm ist $\sigma = 1$, $\varepsilon = \pm 1/2$, $b_1 \simeq b_2 = 14{,}2071\ \mathrm{cm}^{-1}$, $b_3 \simeq b_4 = 14{,}1699\ \mathrm{cm}^{-1}$. Beim Anfangsterm ist die Trennung rechnerisch nicht mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen, es kommt $\sigma \sim 0{,}5$, $\varepsilon = \pm 1/2$, $B_1 \simeq B_2 \simeq B_3 \simeq B_4 = 14{,}571\ \mathrm{cm}^{-1}$. — Durch Kombinationsbeziehungen zwischen der Bande 4300 und 3900 Å wird nachgewiesen, daß beide Banden gleichen Endterm haben. Der für kleine Laufzahlen $m$ zunehmende Dublettabstand wird aus der obigen Termformel berechnet. Die Kombinationsdefekte bei der Bande 3900 Å werden durch eine Auswahlregel verständlich. Die Quantenzahl $m$ des Gesamtimpulsmomentes genügt der Bedingung $m \geq \sigma$ in Übereinstimmung mit den Forderungen der Mechanik. Die Berechnung der Trägheitsmomente läßt die Frage nach dem Träger (CH oder $CH_2$) nicht entscheiden.**

Theoretische Überlegungen zeigen, daß bei den Bandenspektren außer den bisher für die Darstellung verwendeten Termformeln auch noch Terme auftreten müssen, die durch das Auftreten eines Gliedes $\sqrt{m^2-\sigma^2}$ besonders charakterisiert sind[1]). Solche Terme sind immer zu erwarten, wenn eine Präzessionsbewegung der Molekel vorliegt, also bei zweiatomigen Molekülen im Falle des Vorhandenseins eines Impulsmomentes um die Atomverbindungslinie und allgemein bei mehratomigen Molekülen. Für den ersten Fall haben die Herren Kramers und Pauli[2]) eine in erster Annäherung gültige Termformel aufgestellt. Sie finden für die Abhängigkeit des Termes von der Quantenzahl $m$ des Gesamtimpulsmomentes:

$$F(m) = B\left(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\varepsilon\right)^2+\cdots. \qquad (1)$$

Hier bedeutet $B$ eine durch das Trägheitsmoment $J$ festgelegte Konstante ($B = h/8\pi^2 J$), $\frac{\sigma h}{2\pi}$ das Impulsmoment um die Kernverbindungslinie, $\frac{\varepsilon h}{2\pi}$ das Impulsmoment der Elektronen senkrecht zur Kernverbindungslinie. Das Auftreten des Quadratwurzelausdruckes

[1]) A. Kratzer, Münchener Habilitationsschrift 1921.

[2]) H. Kramers und W. Pauli, ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923.

hat zur Folge, daß die Spektren für kleine Werte der Laufzahlen eine typische Abweichung von der Deslandresschen Formel zeigen, die besonders deutlich bei etwaigen Dubletts wird. Wie schon Heurlinger[1]) gezeigt hat, finden sich in einer Reihe von Banden Dubletts, deren Aufspaltung sich nur mit Benutzung von negativen Potenzen von $m$ zahlenmäßig fassen läßt. Hierzu ist ein bekanntes Beispiel die ultraviolette Wasserdampfbande bei $\lambda = 3064$ Å[2]). Auf ein anderes Beispiel hat Herr Hulthén vor kurzem in dieser Zeitschrift hingewiesen. Er konnte dort bei den sogenannten (C + H)-Banden Kombinationsbeziehungen angeben, die eine Bestimmung der Terme gestatten[3]). Herr Hulthén schloß dort, daß die $\varepsilon$- und $\zeta$-Gruppe dieser Banden dadurch zustande kommen, daß die Molekel aus einem Anfangszustande in vier verschiedene Endzustände übergeht. Dazu kommt noch die Verschiedenheit des Quantensprunges $\pm 1$ und 0 der Rotation, so daß wir je vier positive ($R$)-Zweige, Nullzweige ($Q$) und negative ($P$)-Zweige bekommen. Wir werden im folgenden uns auf die Arbeit von Hulthén stützen und den Versuch machen, für die Terme eine Formel aufzustellen, die den theoretischen Erwartungen entspricht. Dabei wird sich ergeben, daß wir auch im Anfangszustande der Molekel den Termen verschiedene Größe geben müssen, da sonst Widersprüche zutage treten. Dann werden wir eine Erklärung der Kombinationsdefekte in der $\eta$-Gruppe dieser Bande zu geben suchen, indem wir zwischen den verschiedenen Gruppen Zahlenbeziehungen aufdecken.

§ 1. Die Kombinationsbeziehungen in der $\varepsilon$- und $\zeta$-Gruppe der (C + H)-Banden. Wie bereits erwähnt, bestehen diese Gruppen bei $\lambda$ 4300 Å aus zwölf Zweigen, die sich als $P$-, $Q$-, $R$-Zweige auffassen lassen. Wir bezeichnen diese mit $P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$, $Q_1 \ldots$, wobei wir den Zusammenhang zwischen unserer und der Hulthénschen Bezeichnung so wählen, daß:

$$P_1 = P_{11}, \quad P_2 = P_{21}, \quad P_3 = P_{12}, \quad P_4 = P_{22}$$

ist. Die Numerierung behalten wir unverändert bei.

Die Terme des Anfangszustandes bezeichnen wir mit $F(m)$, die des Endzustandes mit $f(m)$. Wir behaupten nun mit der oben bereits

---

[1]) Dissertation Lund 1918.

[2]) Vgl. die Fig. 107 bei Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 1922, S. 527.

[3]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **11**, 284, 1922. Eine ausführliche Darstellung gibt Herr Hulthén in: Über die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektra, Lund 1923. Vgl. auch: Heurlinger und Hulthén, ZS f. wiss. Phot. **18**, 241, 1919.

erwähnten Verallgemeinerung des Hulthénschen Ansatzes, daß die zwölf Zweige durch das folgende Schema darstellbar sind:

$$\left.\begin{aligned} P_i(m) &= F_i(m-1) - f_i(m) + \nu_i, \\ Q_i(m) &= F_i(m) - f_i(m) + \nu_i, \\ R_i(m) &= F_i(m+1) - f_i(m) + \nu_i. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Um die Berechtigung dieses Ansatzes nachzuweisen, müssen wir zeigen, daß

$$\begin{aligned} R_i(m) - Q_i(m) &= Q_i(m+1) - P_i(m+1) \\ &= F_i(m+1) - F_i(m) = \Delta F_i(m). \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} R_i(m) - Q_i(m+1) &= Q_i(m) - P_i(m+1) \\ &= f_i(m+1) - f_i(m) = \Delta f_i(m). \end{aligned} \quad (4)$$

Dieser Nachweis wird im Anschluß an Hulthén durch die Tabellen 1 bis 4 gebracht. Man überzeugt sich, daß durchweg die Übereinstimmung innerhalb der Beobachtungsgrenzen liegt. Darüber hinaus sehen wir, daß die Differenzen $\Delta F_i(m)$ des Anfangstermes auch unter sich nahezu zusammenfallen. Doch läßt sich immerhin ersehen, daß für kleine Werte der Laufzahl $m$ die Werte von $\Delta F_2(m)$ und $\Delta F_4(m)$ durchweg unter denen von $\Delta F_1(m)$ und $\Delta F_3(m)$ liegen. Dies hat uns veranlaßt, abweichend von Hulthén zunächst vier verschiedene Anfangsterme einzuführen.

Wir wollen nun die Frage, ob wir mit Hulthén berechtigt sind, die vier Anfangsterme einander gleichzusetzen, näher prüfen. Die Tabelle 2 könnte den Eindruck erwecken, als ob $\Delta F_4(m) < \Delta F_2(m)$ wäre. Dieser Eindruck wird noch verstärkt, wenn man nach (2)

$$R_i(m) - P_i(m) = F_i(m+1) - F_i(m-1) \quad (5)$$

bildet. Es scheint ein systematischer Gang zwischen den verschiedenen Differenzen zu bestehen. Da es sich hierbei aber um die Unterschiede in den Wellenzahlen ziemlich weit entfernt liegender Linien handelt, empfiehlt es sich, noch auf einem anderen Wege eine Entscheidung zu suchen. Unser Ziel ist festzustellen, ob

$$\Delta F_1(m) = \Delta F_3(m), \quad \Delta F_2(m) = \Delta F_4(m).$$

Wenn das Gleichheitszeichen berechtigt ist, so muß die Gleichung bestehen:

$$\left.\begin{aligned} R_1(m) - Q_1(m) &= R_3(m) - Q_3(m), \\ Q_1(m+1) - P_1(m+1) &= Q_3(m+1) - P_3(m+1) \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

und die entsprechende Beziehung mit den Indizes 2 und 4. So wie die Gleichungen jetzt geschrieben sind, konnten wir die Gleichheit aus dem empirischen Material nicht entscheiden. Wir schreiben nun (6) etwas anders in der Form

$$R_3(m) - R_1(m) = Q_3(m) - Q_1(m) = P_3(m) - P_1(m). \quad (6a)$$

Tabelle 1.

| $m$ | $R_1(m)$ $-Q_1(m)$ | $Q_1(m+1)$ $-P_1(m+1)$ | $F_1(m+1)$ $-F_1(m)$ Mittel | $F_3(m+1)$ $-F_3(m)$ Mittel | $R_3(m)$ $-Q_3(m)$ | $Q_3(m+1)$ $-P_3(m+1)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 87,5 | 87,33 | 87,4 | 87,6 | 87,5 | 87,65 |
| 4 | 116,36 | 116,28 | 116,32 | $116{,}38_5$ | 116,39 | 116,38 |
| 5 | 145,11 | 144,93 | 145,02 | $145{,}15_5$ | 145,13 | 145,18 |
| 6 | 173,79 | 173,56 | $173{,}67_5$ | $173{,}61_5$ | 173,61 | 173,62 |
| 7 | 202,13 | 201,99 | 202,06 | $201{,}99_5$ | 202,06 | 201,93 |
| 8 | 230,13 | 230,13 | 230,13 | 230,08 | 230,11 | 230,05 |
| 9 | 258,00 | 257,85 | $257{,}92_5$ | 257,93 | 257,94 | 257,92 |
| 10 | 285,47 | 285,42 | $285{,}44_5$ | $285{,}37_5$ | 285,44 | 285,31 |
| 11 | 312,58 | 312,40 | 312,49 | $312{,}51_5$ | 312,57 | 312,46 |
| 12 | 339,34 | 339,05 | 339,20 | $339{,}26_5$ | 339,31 | 339,22 |
| 13 | 365,84 | 365,40 | 365,62 | $365{,}49_5$ | 365,55 | 365,44 |
| 14 | 391,38 | 391,30 | 391,34 | 391,40 | 391,41 | 391,39 |
| 15 | 416,64 | 416,70 | 416,67 | $416{,}64_5$ | 416,62 | 416,67 |
| 16 | 441,42 | 441,41 | $441{,}41_5$ | 441,45 | 441,37 | 441,53 |
| 17 | 465,63 | 465,56 | $465{,}59_5$ | $465{,}66_5$ | 465,68 | 465,65 |
| 18 | 489,24 | 488,96 | 489,10 | $489{,}30_5$ | 489,36 | 489,25 |
| 19 | 512,27 | — | 512,27 | 512,27 | 512,32 | 512,22 |
| 20 | — | 534,57 | 534,57 | 534,72 | 534,63 | 534,79 |
| 21 | 556,50 | 556,33 | 556,42 | 556,33 | 556,33 | 556,33 |
| 22 | 577,35 | 577,52 | 577,44 | $577{,}37_5$ | 577,44 | 577,31 |
| 23 | 597,71 | 597,46 | 597,59 | 597,65 | 597,65 | — |
| 24 | 617,07 | — | 617,07 | 617,02 | — | 617,02 |

Tabelle 2.

| $m$ | $R_2(m)$ $-Q_2(m)$ | $Q_2(m+1)$ $-P_2(m+1)$ | $F_2(m+1)$ $-F_2(m)$ Mittel | $F_4(m+1)$ $-F_4(m)$ Mittel | $R_4(m)$ $-Q_4(m)$ | $Q_4(m+1)$ $-P_4(m+1)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 116,27 | 116,16 | $116{,}21_5$ | $115{,}98_5$ | 116,02 | 115,95 |
| 5 | 144,88 | 144,83 | $144{,}85_5$ | 144,82 | 144,85 | 144,79 |
| 6 | 173,49 | 173,42 | $173{,}45_5$ | 173,45 | 173,51 | 173,39 |
| 7 | 201,91 | 201,93 | 201,92 | $201{,}89_5$ | 201,94 | 201,85 |
| 8 | 230,11 | 229,95 | 230,03 | $229{,}94_5$ | 230,04 | 229,85 |
| 9 | 257,87 | 257,76 | $257{,}81_5$ | 257,8 | 257,98 | 257,7 |
| 10 | 285,40 | 285,23 | $285{,}31_5$ | 285,4 | 285,5 | 285,23 |
| 11 | 312,49 | 312,42 | $312{,}45_5$ | $312{,}42_5$ | 312,50 | 312,35 |
| 12 | 339,20 | 339,19 | $339{,}19_5$ | $339{,}17_5$ | 339,22 | 339,18 |
| 13 | 365,20 | 365,40 | 365,30 | $365{,}38_5$ | 365,48 | 365,29 |
| 14 | 391,38 | 391,30 | 391,34 | $391{,}34_5$ | 391,33 | 391,36 |
| 15 | 416,64 | 416,70 | 416,67 | 416,64 | 416,58 | 416,70 |
| 16 | 441,42 | 441,41 | $441{,}41_5$ | 441,26 | 441,34 | 441,18 |
| 17 | 465,63 | 465,71 | 465,67 | $465{,}66_5$ | 465,68 | 465,65 |
| 18 | 489,34 | 489,35 | $489{,}34_5$ | $489{,}30_5$ | 489,36 | 489,25 |
| 19 | 512,43 | — | 512,43 | 512,27 | 512,32 | 512,22 |
| 20 | — | 534,55 | 534,55 | 534,71 | 534,63 | 534,79 |
| 21 | 556,59 | 556,33 | 556,46 | 556,33 | 556,33 | 556,33 |
| 22 | 577,60 | — | 577,60 | $577{,}37_5$ | 577,44 | 577,31 |
| 23 | 597,71 | 597,64 | $597{,}67_5$ | 597,65 | 597,65 | — |

Tabelle 3.

| $m$ | $R_1(m) - Q_1(m+1)$ | $Q_1(m) - P_1(m+1)$ | $f_1(m+1) - f_1(m)$ Mittel | $R_2(m) - Q_2(m+1)$ | $Q_2(m) - P_2(m+1)$ | $f_2(m+1) - f_2(m)$ Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 55,4 | — | 55,4 | — | — | — |
| 3 | 84,5 | 84,32 | 84,4 | 86,9 | — | 86,9 |
| 4 | 112,97 | 112,89 | 112,93 | 114,01 | 113,90 | $113,95_5$ |
| 5 | 141,22 | 141,04 | 141,13 | 141,77 | 141,72 | $141,74_5$ |
| 6 | 169,13 | 168,90 | $169,01_5$ | 169,56 | 169,49 | $169,52_5$ |
| 7 | 196,87 | 196,73 | 196,80 | 197,12 | 197,14 | 197,13 |
| 8 | 224,37 | 224,37 | 224,37 | 224,74 | 224,58 | 224,66 |
| 9 | 251,48 | 251,33 | $251,40_5$ | 251,67 | 251,56 | $251,61_5$ |
| 10 | 278,36 | 278,31 | $278,33_5$ | 278,61 | 278,44 | 278,53 |
| 11 | 304,99 | 304,81 | 304,90 | 305,00 | 304,93 | $304,96_5$ |
| 12 | 331,19 | 330,90 | $331,04_5$ | 331,17 | 331,16 | $331,16_5$ |
| 13 | 356,88 | 356,44 | 356,66 | 356,88 | 357,08 | 356,98 |
| 14 | 382,20 | 382,12 | 382,16 | 382,20 | 382,12 | 382,16 |
| 15 | 406,96 | 407,02 | 406,99 | 406,96 | 407,02 | 406,99 |
| 16 | 431,46 | 431,45 | $431,45_5$ | 431,46 | 431,45 | $431,45_5$ |
| 17 | 455,33 | 455,26 | $455,29_5$ | 455,18 | 455,26 | 455,22 |
| 18 | 478,74 | 478,46 | 478,60 | 478,60 | 478,61 | $478,60_5$ |
| 19 | — | 501,37 | 501,37 | — | 501,14 | 501,14 |
| 20 | 523,76 | — | 523,76 | 523,84 | — | 523,84 |
| 21 | 545,41 | 545,24 | 545,33 | 545,44 | 545,18 | 545,31 |
| 22 | 566,26 | 566,43 | 566,35 | 566,36 | — | 566,36 |
| 23 | 586,62 | 586,37 | 586,50 | 586,44 | 586,37 | 586,40 |
| 24 | — | 605,01 | 605,01 | — | — | — |

Tabelle 4.

| $m$ | $R_3(m) - Q_3(m+1)$ | $Q_3(m) - P_3(m+1)$ | $f_3(m+1) - f_3(m)$ Mittel | $R_4(m) - Q_4(m+1)$ | $Q_4(m) - P_4(m+1)$ | $f_4(m+1) - f_4(m)$ Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 55,4 | — | 55,4 | — | — | — |
| 3 | 84,1 | 84,32 | 84,2 | 86,2 | — | 86,2 |
| 4 | 112,68 | 112,67 | $112,67_5$ | 113,66 | 113,59 | $113,62_5$ |
| 5 | 140,72 | 140,77 | $140,74_5$ | 141,36 | 141,30 | 141,33 |
| 6 | 168,61 | 168,68 | $168,64_5$ | 169,15 | 169,03 | 169,09 |
| 7 | 196,35 | 196,22 | $196,28_5$ | 196,61 | 196,52 | $196,56_5$ |
| 8 | 223,65 | 223,59 | 223,62 | 224,07 | 223,88 | $223,97_5$ |
| 9 | 250,78 | 250,76 | 250,77 | 251,1 | 250,84 | 251,0 |
| 10 | 277,64 | 277,61 | $277,62_5$ | 277,89 | 277,6 | 277,75 |
| 11 | 304,16 | 304,05 | $304,10_5$ | 304,29 | 304,14 | $304,21_5$ |
| 12 | 330,24 | 330,15 | $330,19_5$ | 330,33 | 330,24 | $330,28_5$ |
| 13 | 355,99 | 355,88 | $355,93_5$ | 356,08 | 355,89 | $355,98_5$ |
| 14 | 381,20 | 381,18 | 381,19 | 381,22 | 381,25 | $381,23_5$ |
| 15 | 406,01 | 406,06 | $406,03_5$ | 406,14 | 406,26 | 406,20 |
| 16 | 430,17 | 430,33 | 430,25 | 430,57 | 430,41 | 430,49 |
| 17 | 454,24 | 454,21 | $454,22_5$ | 454,24 | 454,21 | $454,22_5$ |
| 18 | 477,63 | 477,52 | $477,57_5$ | 477,63 | 477,52 | $477,57_5$ |
| 19 | 500,27 | 500,17 | 500,22 | 500,27 | 500,17 | 500,22 |
| 20 | 522,34 | 522,50 | 522,42 | 522,34 | 522,50 | 522,42 |
| 21 | 544,09 | 544,09 | 544,09 | 544,09 | 544,09 | 544,09 |
| 22 | 565,18 | 565,05 | $565,11_5$ | 565,18 | 565,05 | $565,11_5$ |
| 23 | — | 585,13 | 585,13 | — | 585,13 | 585,13 |

Jetzt sind die auftretenden Differenzen unmittelbar die Dublettaufspaltungen in unserer Bande, die sich durch Relativmessungen wesentlich genauer bestimmen lassen. Hulthén hat diese Größen in vierter Ordnung auf einer Platte ausgemessen und bekommt nach Ausweis der Tabelle 5 [1]) die Gleichung (6a) für $m \geqq 4$ erfüllt. Dasselbe ist auch für die entsprechende Beziehung zwischen den Termen $F_2$

Tabelle 5 (nach Hulthén).

| $m$ | $P_3 - P_1$ | $Q_3 - Q_1$ | $R_3 - R_1$ | Mittel | $P_4 - P_2$ | $Q_4 - Q_2$ | $R_4 - R_2$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | — | 0,15 | 0,16 | 0,155 | — | — | 0,20 | 0,20 |
| 4 | 0,43 | 0,30 | 0,30 | 0,34 | — | 0,66 | 0,50 | 0,58 |
| 5 | 0,54 | 0,70 | 0,69 | 0,64 | 0,99 | 0,83 | 0,84 | 0,89 |
| 6 | 1,05 | 1,11 | 1,01 | 1,06 | 1,23 | 1,16 | 1,22 | 1,20 |
| 7 | 1,40 | 1,50 | 1,43 | 1,44 | 1,64 | 1,60 | 1,66 | 1,63 |
| 8 | 1,95 | 1,99 | 1,94 | 1,96 | 2,26 | 2,23 | 2,20 | 2,23 |
| 9 | 2,55 | 2,60 | 2,54 | 2,56 | 2,84 | 2,80 | 2,81 | 2,82 |
| 10 | 3,18 | 3,11 | 3,19 | 3,16 | 3,49 | 3,52 | 3,52 | 3,51 |
| 11 | 3,90 | 3,84 | 3,88 | 3,87 | 4,15 | 4,18 | 4,22 | 4,18 |
| 12 | 4,64 | 4,65 | 4,61 | 4,63 | 4,98 | 4,98 | 4,94 | 4,97 |
| 13 | 5,47 | 5,55 | 5,33 | 5,45 | 5,75 | 5,84 | 5,95 | 5,85 |
| 14 | 6,29 | 6,27 | 6,25 | 6,27 | 6,77 | 6,83 | 6,81 | 6,80 |
| 15 | 7,29 | 7,24 | 7,18 | 7,24 | 7,71 | 7,67 | 7,71 | 7,70 |
| 16 | 8,23 | 8,22 | 8,20 | 8,22 | 8,67 | 8,65 | 8,56 | 8,63 |
| 17 | 9,31 | 9,36 | 9,35 | 9,34 | 9,60 | 9,45 | 9,45 | 9,50 |
| 18 | — | — | — | — | 10,40 | 10,35 | 10,37 | 10,37 |

und $F_4$ der Fall. Da die Beziehung (6) eine mathematische Folge aus (6a) ist, so müssen wir schließen, daß durch die Messungen von Hulthén mit großer Genauigkeit (6) erwiesen und damit auch die Gleichheit

$$\Delta F_1(m) = \Delta F_3(m) \text{ für } m \geqq 4$$

gezeigt ist. Die Abweichungen in Tabelle 1 und 2 sind demnach als durch Beobachtungsfehler veranlaßt zu betrachten. Wir werden deshalb im folgenden $F_1(m)$ und $F_3(m)$ und ebenso $F_2(m)$ und $F_4(m)$ als gleich betrachten, ohne übrigens davon in den Rechnungen wesentlich Gebrauch zu machen.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob auch $F_1(m)$ mit $F_2(m)$ gleichgesetzt werden darf. Wir verfahren wieder analog zum Vorausgehenden und bilden:

$$\left.\begin{aligned} P_2(m) - P_1(m) &= \nu_2 - \nu_1 + f_1(m) - f_2(m) + F_2(m-1) - F_1(m-1), \\ Q_2(m) - Q_1(m) &= \nu_2 - \nu_1 + f_1(m) - f_2(m) + F_2(m) - F_1(m), \\ R_2(m) - R_1(m) &= \nu_2 - \nu_1 + f_1(m) - f_2(m) + F_2(m+1) - F_1(m+1). \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Ist nun $F_1(m) = F_2(m)$, so müssen die drei angeschriebenen Differenzen gleich sein, ist dagegen $F_1(m) \neq F_2(m)$, so müssen die

[1]) Über die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektra, S. 47.

Differenzen einen Gang zeigen. Dasselbe gilt für die Indizes 3 und 4. Wir stellen in Tabelle 6 die aus den Hulthénschen Messungen folgenden Differenzen zusammen.

Tabelle 6.

| $m$ | $P_2 - P_1$ | $Q_2 - Q_1$ | $R_2 - R_1$ | $P_4 - P_3$ | $Q_4 - Q_3$ | $R_4 - R_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | — | 5,00 | 4,91 | — | 5,38 | 5,01 |
| 5 | 3,99 | 3,87 | 3,64 | 4,46 | 4,03 | 3,75 |
| 6 | 3,19 | 3,09 | 2,79 | 3,50 | 3,11 | 3,01 |
| 7 | 2,50 | 2,36 | 2,14 | 2,76 | 2,53 | 2,41 |
| 8 | 1,95 | 1,89 | 1,87 | 2,23 | 2.15 | 2,08 |
| 9 | 1,68 | 1,50 | 1,37 | 1,86 | 1,66 | 1,70 |
| 10 | 1,27 | 1,18 | 1,11 | 1,58 | 1,4 | 1,39 |
| 11 | 1,05 | 0,86 | 0,77 | 1,32 | 1,24 | 1,17 |
| 12 | 0,74 | 0,76 | 0,62 | 1,15 | 1,04 | 0,95 |
| 13 | 0,50 | 0,64 | 0,0 | 0,95 | 0,86 | 0,79 |

Aus der Tabelle folgt mit Sicherheit, daß die nebeneinanderstehenden Werte systematisch voneinander abweichen [1]), was nach (7) notwendig zur Folge hat, daß

$$F_2(m) \not\equiv F_1(m)$$

und

$$F_4(m) \not\equiv F_3(m).$$

Wir werden also weiterhin mindestens zwei verschiedene Anfangsterme beibehalten müssen.

Beim Endterm $f_i(m)$ liegen die Zahlenbeziehungen günstiger. Hier ist aus den Tabellen 3 und 4 die Verschiedenheit der Terme sofort erkennbar. Besondere Beachtung verdient der Umstand, daß

$$\text{für kleines } m: \left.\begin{array}{l} \Delta f_1(m) \lesseqgtr \Delta f_3(m) \\ \Delta f_2(m) \lesseqgtr \Delta f_4(m) \end{array}\right\} \Delta f_{1,3}(m) < \Delta f_{2,4}(m),$$

$$\text{für großes } m: \left.\begin{array}{l} \Delta f_1(m) \lesseqgtr \Delta f_2(m) \\ \Delta f_3(m) \lesseqgtr \Delta f_4(m) \end{array}\right\} \Delta f_{1,2}(m) > \Delta f_{3,4}(m).$$

Dieses Verhalten der Terme äußert sich in den Linien unmittelbar darin, daß für kleine $m$-Werte die Zweige 1 und 3, sowie 2 und 4 nicht mehr getrennt sind, während bei großem $m$ 1 und 2, sowie 3 und 4 zusammenfallen; allerdings trennen sich bei noch größeren Werten der Laufzahlen die Zweige 1 und 2 wieder, worauf wir später nochmals zu sprechen kommen müssen.

§ 2. Die Berechnung des Endtermes $f_i(m)$. Den eben erwähnten Zusammenhang benutzen wir nun, um die Terme durch eine analytische Formel darzustellen. Wir bemerkten bereits in der Ein-

[1]) Hierauf haben bereits Heurlinger und Hulthén (ZS. f. wiss. Phot., l. c.) aufmerksam gemacht. Herr Hulthén hat aber unterlassen, daraus die Konsequenzen für die Termdarstellung zu ziehen.

leitung, daß es für einen Term mit Quadratwurzel, wie er bei Präzessionsbewegung zu erwarten ist, charakteristisch ist, daß bei kleinen Laufzahlen die Dubletts sich verbreitern, und vermuten nun, daß die Ungleichheit $\Delta f_1 \neq \Delta f_2$, die mit abnehmendem $m$ sich verschärft, auf einen solchen Term zurückzuführen ist. Für eine vorläufige Überlegung wollen wir den Term (1) entwickeln:

$$f_i(m) = b_i(\sqrt{m^2 - \sigma_i^2} - \varepsilon_i)^2 = b_i(m^2 - \sigma_i^2 + \varepsilon_i^2 - 2\varepsilon_i\sqrt{m^2 - \sigma_i^2})$$
$$= b_i\left[m^2 - \sigma_i^2 + \varepsilon_i^2 - 2\varepsilon_i m\left(1 - \frac{\sigma_i^2}{2m^2} + \cdots\right)\right]$$
$$\frac{f_i(m)}{b_i} = -\sigma_i^2 + (m - \varepsilon_i)^2 + \frac{\varepsilon\sigma_i^2}{m} - \cdots \qquad (8)$$

Bilden wir hieraus $\Delta f_i(m)$, so kommt:

$$\frac{\Delta f_i(m)}{b_i} = \frac{f_i(m+1) - f_i(m)}{b_i} = 2\left(m - \varepsilon_i + \frac{1}{2}\right) - \frac{\varepsilon_i\sigma_i^2}{m(m+1)} + \cdots \qquad (9)$$

Vergleichen wir hiermit die empirischen Werte. Nach Ausweis der Tabelle 3 ist angenähert:

$$\Delta f_1(m) \sim 28{,}3\,m - \varphi_1\left(\frac{1}{m}\right), \qquad (9\,a)$$

$$\Delta f_2(m) \sim 28{,}3\,m + \varphi_2\left(\frac{1}{m}\right). \qquad (9\,b)$$

Wir ziehen aus dem negativen Zeichen des Korrekturgliedes den Schluß, daß bei $f_1(m)$ die Größe $\varepsilon_1$ positiv ist, und setzen, um zwischen (9a) und (9) Übereinstimmung zu erzielen,

$$\varepsilon_1 \cong \frac{1}{2}, \quad 2b_1 \cong 28{,}3.$$

Wir bekommen so für den Term $f_1(m)$ den Ansatz

$$f_1(m) = b_1\left(\sqrt{m^2 - \sigma_1^2} - \frac{1}{2}\right)^2 + \cdots$$

Aus (9b) entnehmen wir wegen des positiven Zeichens im Korrekturglied, daß hier $\varepsilon_2$ negativ anzusetzen ist. Wir erzielen nun am einfachsten Übereinstimmung zwischen (9b) und (9) durch die Annahme

$$\varepsilon_2 \cong -\frac{1}{2}, \quad 2b_2 \cong 28{,}3,$$

müssen aber dann die Numerierung im Term $f_2(m)$ um eine Einheit verschieben und setzen:

$$f_2(m) = b_2\left(\sqrt{(m-1)^2 - \sigma_2^2} + \frac{1}{2}\right)^2 + \cdots$$

Durch diese Wahl von $\varepsilon$, und nur durch diese können wir gleichzeitig dem Umstande Rechnung tragen, daß für große $m$ $f_1(m)$ und $f_2(m)$ nicht mehr unterscheidbar sind.

Es muß nun unsere nächste Aufgabe sein, die Größe $\sigma$ zahlenmäßig festzulegen und den quantitativen Nachweis zu erbringen, daß unser Ansatz die Beobachtungsdaten wiedergeben kann. Es hat sich schon bei anderen Banden als notwendig herausgestellt, für eine genauere Darstellung die Abhängigkeit des Trägheitsmomentes von der Rotationsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Dies geschieht dadurch, daß zum Term noch ein Glied mit $(m-\varepsilon)^4$ hinzugenommen wird. Wir fügen ein analoges Glied hier bei und setzen an:

$$f(m) = b(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\varepsilon)^2 - \beta(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\varepsilon)^4.$$

Den Nachweis für die Richtigkeit dieses Zusatzgliedes wollen wir jedoch hier nicht erbringen, sondern einer besonderen Mitteilung vorbehalten, wo wir näher auf die Modellvorstellungen eingehen wollen. Da dieses Glied nur für nicht ganz kleine $m$ in Frage kommt, ist übrigens die Wurzel hier belanglos. Wir haben nun zunächst willkürlich $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = 1$ angenommen und aus zwei Werten von $\Delta f_{1,2}(m)$ (für $m = 4$, und $m = 10$) die Größen $b$ und $\beta$ bestimmt. Die Zahlenwerte ergaben sich für beide Terme fast gleich, so daß wir aus beiden das Mittel bilden durften. Mit diesen Mittelwerten ist dann die Tabelle 7 berechnet worden. In ihr sind $f_1(m)$ und $f_2(m)$ berechnete Zahlenwerte aus den Formeln:

$$f_1(m) = b\left(\sqrt{m^2-1}-\frac{1}{2}\right)^2 - \beta\left(\sqrt{m^2-1}-\frac{1}{2}\right)^4 + \cdots \qquad (10a)$$

$$f_2(m) = b\left(\sqrt{(m-1)^2-1}+\frac{1}{2}\right)^2 - \beta\left(\sqrt{(m-1)^2-1}+\frac{1}{2}\right)^4 + \cdots \qquad (10b)$$

$$b = 14{,}2071, \quad \beta = 1{,}4465 \cdot 10^{-3}. \qquad (10c)$$

In der Spalte $\Delta f(m)$ beob. haben wir die aus der Tabelle 3 entnommenen Mittelwerte eingetragen.

Der Vergleich der beobachteten und berechneten Werte ergibt eine vollkommene Übereinstimmung. Wir haben allerdings uns darauf beschränkt, nur bis $m = 12$ den Vergleich durchzuführen, bei größeren $m$-Werten ist eine systematische Abweichung zu erwarten, die daher rührt, daß in $f(m)$ außer den benutzten Gliedern noch höhere Potenzen zu berücksichtigen sind. Da es uns hier nur darauf ankam, bei kleinem $m$ die Richtigkeit von (10) nachzuweisen, haben wir auf eine Berechnung eines solchen Korrekturgliedes verzichtet. Besonders bemerkenswert ist, daß unsere Formel nur zwei willkürliche Konstanten enthält. Wir werden später noch einen weiteren Beweis für die

Tabelle 7.

| $m$ | $f_1(m)$ | $\Delta f_1(m)$ | | $f_2(m)$ | $\Delta f_2(m)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ger. | beob. | | ger. | beob. |
| 1 | 3,552 | 18,011 | — | — | — | — |
| 2 | 21,563 | 55,419 | — | 3,552 | 67,192 | — |
| 3 | 76,982 | 84,465 | 84,4 | 70,744 | 86,471 | 86,6 |
| 4 | 161,447 | 112,933 | 112,93 | 157,215 | 113,938 | 113,95 |
| 5 | 274,380 | 141,125 | 141,13 | 271,153 | 141,740 | 141,74 |
| 6 | 415 505 | 169,088 | 169,02 | 412,893 | 169,507 | 169,52 |
| 7 | 584,593 | 196,815 | 196,80 | 582,400 | 197,118 | 197,13 |
| 8 | 781,408 | 224,285 | 224,37 | 779,518 | 224,516 | 224,66 |
| 9 | 1005,693 | 251,468 | 251,41 | 1004,034 | 251,650 | 251,62 |
| 10 | 1257,161 | 278,333 | 278,33 | 1255,684 | 278,480 | 278,52 |
| 11 | 1535,494 | — | — | 1534,164 | 304,970 | 304,97 |
| 12 | — | — | — | 1839,134 | — | — |

Zulässigkeit der Gleichung (10) bringen, indem wir zeigen, daß diese uns die Möglichkeit gibt, einigen Linien, die Hulthén in die Serien nicht einordnen konnte, ihren Platz zuzuweisen.

Durch das günstige Ergebnis bei den Termen $f_1$ und $f_2$ ermutigt, versuchen wir nun mit den gleichen Formeln auch die Terme $f_3$ und $f_4$ darzustellen. Wir berechnen wieder aus je zwei Werten die Konstanten $b$ und $\beta$ für jeden Term. Dabei zeigt sich wieder, daß diese für beide nahezu gleich werden. Die Differenz ist allerdings etwas größer als bei den Termen $f_1(m)$ und $f_2(m)$, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß der Unterschied reell ist. Wir nehmen aber trotzdem vorläufig noch einen Mittelwert von $b$ und $\beta$ an und berechnen mit den Werten

$$b_3 = b_4 = 14{,}1699, \quad \beta_3 = \beta_4 = 1{,}4359 \cdot 10^{-3}$$

nach den Formeln (10a) und (10b) die Terme $f_3(m)$ und $f_4(m)$. Das Ergebnis der Rechnung ist in Tabelle 8 zusammengestellt, wo auch bei $\Delta f(m)$ die empirischen Werte aus Tabelle 4 nochmals zum Vergleich mit den berechneten wiederholt sind. Auch hier ergibt sich ausreichende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung.

Die Formel (10) erweist sich also imstande, die Beobachtungsdaten zusammenzufassen. Die Konstanten der Formel ergaben sich bei $f_1$ und $f_2$ als fast genau gleich, bei $f_3$ und $f_4$ waren sie etwas verschieden, doch liefert der Mittelwert für $\Delta f$ in beiden Termen auch hier noch hinreichende Übereinstimmung mit der Erfahrung, so daß wir die Entscheidung, ob der Unterschied reell ist, nicht treffen konnten. Wir müssen uns deshalb nach einem feineren Maßstab umsehen, wenn wir diese Feststellung machen wollen. Hierfür bieten

Tabelle 8.

| $m$ | $f_3(m)$ | $\Delta f_3(m)$ | | $f_4(m)$ | $\Delta f_4(m)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ger. | beob. | | ger. | beob. |
| 1 | 3,542 | 17,964 | — | — | — | — |
| 2 | 21,506 | 55,275 | 55,4 | 3,542 | 67,017 | — |
| 3 | 76,781 | 84,244 | 84,2 | 70,559 | 86,245 | 86,2 |
| 4 | 161,025 | 112,639 | 112,67 | 156,804 | 113,642 | 113,63 |
| 5 | 273,664 | 140,759 | 140,75 | 270,446 | 141,372 | 141,33 |
| 6 | 414,423 | 168,651 | 168,65 | 411,818 | 169,068 | 169,09 |
| 7 | 583,074 | 196,309 | 196,29 | 580,886 | 196,612 | 196,57 |
| 8 | 779,383 | 223,711 | 223,62 | 777,498 | 223,941 | 223,97 |
| 9 | 1003,094 | 250,829 | 250,77 | 1001,439 | 251,012 | 251,0 |
| 10 | 1253,923 | 277,631 | 277,68 | 1252,451 | 277,777 | 277,75 |
| 11 | 1531,554 | 304,085 | 304,10 | 1530,228 | 304,208 | 304,21 |
| 12 | 1835,639 | — | — | 1834,436 | — | — |

sich die von Hulthén gemessenen Dublettabstände (1, 3) und (2, 4) aus Tabelle 5, die wir bereits früher benutzten, um daraus zu schließen, daß die Terme $F_1$ und $F_3$ sowie $F_2$ und $F_4$ wahrscheinlich nicht voneinander trennbar sind. Mit dieser Annahme muß dann sein nach (6a) und (2):

$$P_3(m) - P_1(m) = Q_3(m) - Q_1(m) = R_3(m) - R_1(m) = \nu_3 - \nu_1 + f_1(m) - f_3(m),$$
$$P_4(m) - P_2(m) = Q_4(m) - Q_2(m) = R_4(m) - R_2(m) = \nu_4 - \nu_2 + f_2(m) - f_4(m).$$

Setzen wir hier für die Terme die Werte (10) ein, so kommt:

$$f_1(m) - f_3(m) = (b_1 - b_3)\left(\sqrt{m^2-1} - \frac{1}{2}\right)^2 - (\beta_1 - \beta_3)\left(\sqrt{m^2-1} - \frac{1}{2}\right)^4 + \cdots$$

$$f_2(m) - f_4(m) = (b_2 - b_4)\left[\sqrt{(m-1)^2-1} + \frac{1}{2}\right]^2$$
$$- (\beta_2 - \beta_4)\left[\sqrt{(m-1)^2-1} + \frac{1}{2}\right]^4 + \cdots$$

Die Differenzen stellen sich also durch die gleiche Funktion (10a) und (10b) von $m$ dar, wie die Terme selber. Insbesondere folgt daraus, daß dann, wenn $b_1 = b_2$, $b_3 = b_4$, wie wir es bisher annahmen, die beiden Differenzen praktisch schon für $m \geqq 4$ nicht mehr trennbar sind. Da für $m \geqq 4$ auch die Terme $F_1$ und $F_3$ sowie $F_2$ und $F_4$ praktisch gleich sind, so ist der folgende Schluß von der strengen Gleichheit dieser Terme unabhängig. Die Mittelwerte in Tabelle 5 dürften also wegen des Zusatzgliedes $\nu_3 - \nu_1$ und $\nu_4 - \nu_2$ höchstens eine konstante Differenz aufweisen, während sie in Wirklichkeit einen wenn auch geringen Gang zeigen. Wir müssen daraus schließen, daß unsere vorläufige Annahme

$$b_1 \backsimeq b_2, \quad b_3 \backsimeq b_4$$

nicht genau erfüllt ist. Dieser Schluß wird verstärkt durch das Verhalten der Bande bei $m > 20$. Wir kommen hierauf bei der Besprechung der Anfangsterme, denen wir uns nun zuwenden, nochmals zurück.

§ 3. Die Anfangsterme $F_i(m)$. Hier liegen die Verhältnisse für die zahlenmäßige Darstellung wesentlich weniger günstig, da wir ja oben aus den Beobachtungsdaten kaum den qualitativen Schluß ziehen konnten, ob die Terme gleich oder verschieden sind. Das eine ist jedoch aus den Tabellen 1 und 2 bestimmt zu erkennen, daß auch die Anfangsterme sich wenigstens qualitativ ebenso wie die Endterme verhalten. Für große Werte der Laufzahl $m$ sind die Differenzen $\Delta F_i(m)$ nicht mehr voneinander trennbar, dagegen ist für kleines $m$ deutlich $\Delta F_{1,3}(m) > \Delta F_{2,4}(m)$. Vergleicht man die Zahlenwerte der Aufspaltung dieser Differenzen mit denen des Endtermes, so zeigt sich, daß die Aufspaltung beim Anfangsterm beträchtlich kleiner ist; wir müssen daraus schließen, daß das für die Aufspaltung verantwortliche Glied der Termformel beim Anfangsterm notwendig kleiner sein muß. Zur rechnerischen Verwertung dieses Umstandes bieten sich nun nach (8) und (9) zwei Möglichkeiten. Die erste hält an der Formel (1) fest und variiert dort den Wert von $\sigma^2$. Wir können aber auch die Formel (1), die ja nur für zweiatomige Moleküle in erster Annäherung gilt, modifizieren und den Term allgemeiner ansetzen:

$$F(m) = B\left((m-\varepsilon)^2 + 2\delta\sqrt{m^2-\sigma^2}\right) + \cdots \qquad (11)$$

Hier ist im Gegensatz zu (1) der Koeffizient der Wurzel noch verfügbar, und wir können dadurch der Größe der Aufspaltung Rechnung tragen. Eine Unterscheidung zwischen (1) und (11) ließe sich aber nur unter besonders günstigen Umständen (große Genauigkeit, $\sigma : m_0$ möglichst groß) treffen. Wir versuchen deshalb hier die Anfangsterme $F_1$ und $F_2$ nach der auch beim Endterm benutzten Formel (1) zu berechnen. Dies gelingt, wenn man

$$\sigma \leqq 0{,}5$$

annimmt. Wir möchten aber ausdrücklich darauf hinweisen, daß $\sigma$ hier nur der Größenordnung nach festgelegt ist, insbesondere also nicht etwa auf eine rationale Zahl geschlossen werden kann. In der Tabelle 9 stellen wir die nach den Formeln:

$$\left.\begin{aligned} F_{1,3}(m) &= \left(\sqrt{(m-1)^2-\sigma^2}+\frac{1}{2}\right)^2 B - \left(\sqrt{(m-1)^2-\sigma^2}+\frac{1}{2}\right)^4 \beta + \cdots \\ F_{2,4}(m) &= \left(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\frac{1}{2}\right)^2 B - \left(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\frac{1}{2}\right)^4 \beta + \cdots \\ \sigma &= 0{,}5, \qquad B = 14{,}5710, \qquad \beta = 1{,}522 \cdot 10^{-3} \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

berechneten mit den beobachteten Werten von $\Delta F_i(m)$ zusammen. Der Vergleich zeigt, daß die Übereinstimmung durchweg innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung scheinen zum Teil noch systematisch und ließen sich wohl durch eine Ausgleichungsrechnung noch günstiger gestalten. Wir haben jedoch wegen der Unsicherheit der Grundlagen hier davon abgesehen.

Tabelle 9.

| $m$ | $\Delta F_1(m)$ | | $\Delta F_2(m)$ | |
|---|---|---|---|---|
| | ger. | beob. | ger. | beob. |
| 1 | — | — | 28,11 | — |
| 2 | 59,27 | — | 57,93 | — |
| 3 | 87,59 | 87,5 | 87,12 | — |
| 4 | 116,35 | 116,35 | 116,10 | 116,10 |
| 5 | 145,07 | 145,09 | 144,91 | 144,84 |
| 6 | 173,63 | 173,64 | 173,52 | 173,45 |
| 7 | 201,98 | 202,03 | 201,90 | 201,91 |
| 8 | 230,09 | 230,10 | 230,03 | 229,96 |
| 9 | 257,91 | 257,93 | 257,86 | 257,88 |
| 10 | 285,40 | 285,41 | 285,36 | 285,3 |
| 11 | 312,52 | 312,50 | | |

Es bleibt nun noch übrig, auf die Verhältnisse bei großen Werten der Laufzahl $m$ einzugehen. Die von uns zur Termdarstellung benutzten Funktionen haben die Eigenschaft, daß für große Werte von $m$ die Terme $F_{1,3}(m)$ und $F_{2,4}(m)$, $f_1(m)$ und $f_2(m)$, sowie $f_3(m)$ und $f_4(m)$ sich um immer kleinere Beträge unterscheiden. Bilden wir nun z. B.

$$Q_3(m) - Q_4(m) = \nu_3 - \nu_4 + F_3(m) - F_4(m) + f_4(m) - f_3(m),$$

so dürfen wir erwarten, daß für den Fall, daß $\nu_3 - \nu_4$ klein ist, die rechte Seite mit wachsendem $m$ gegen Null strebt. Tatsächlich sind für $m \geqq 17$ die Linien nicht mehr getrennt. Aus der Intensität entnimmt Hulthén, daß beide Zweige in der einen Linie vereinigt sind. Ebenso liegen die Verhältnisse beim $P$- und $R$-Zweig. Was für die Zweige 3 und 4 gilt, muß in gleicher Weise auch für die Zweige 1 und 2 gelten. Hier fallen die $Q$-Zweige schon von $m = 13$ an zusammen. Doch zeigt sich hier insofern ein Unterschied, als für $m \geqq 18$ die beiden Zweige sich wieder trennen. Die Erklärung hierfür ist die gleiche, die wir früher für die Abweichung der Termdifferenzen von den beobachteten Werten anführten. Die Beziehungen $B_1 = B_2$, $b_1 = b_2$, $b_3 = b_4$ sind nicht mit absoluter Genauigkeit erfüllt, so daß der Schluß, daß die Terme paarweise sich für große

Werte vereinigen, nicht berechtigt war; die Differenzen zusammengehörender Terme haben vielmehr ein Minimum für bestimmte Werte von $m$ oder gehen durch die Null hindurch. Außerdem kommt hier noch in Frage, daß die Gleichheit $F_1(m) = F_3(m)$ und $F_2(m) = F_4(m)$ für $m > 4$ zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher ist, so daß auch hieraus das verschiedene Verhalten der Terme für große $m$ erklärt werden könnte.

§ 4. Die Elektronenfrequenz. Ausfallende Linien. Da nun sowohl Anfangsterm wie Endterm zahlenmäßig (bis auf additive Konstante) bekannt sind, bietet uns die Gleichung (2) die Möglichkeit, auch die Frequenzen $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$ und $\nu_4$ zu berechnen, die auf den Elektronensprung und eventuell auch einen Sprung der Schwingungsquantenzahl zurückzuführen sind. Die Rechnung liefert mit unseren Termkonstanten:

$$\nu_1 = 23\,163{,}59, \quad \nu_2 = 23\,163{,}21, \quad \nu_3 = \nu_4 = 23\,163{,}38.$$

Leider reicht die Genauigkeit nicht aus, bestimmt zu entscheiden, ob die kleinen Unterschiede reell sind. Es liegt dies besonders an der ungenauen Kenntnis der Anfangsterme $F$. Die nachfolgenden Tabellen sollen zeigen, wie weit unsere Termdarstellung nun imstande ist, die Beobachtungswerte darzustellen. Dabei ist zu beachten, daß die Konstanten in unseren Formeln aus zwei beliebigen, gemessenen Werten bestimmt sind; durch eine Ausgleichungsrechnung ließe sich wohl sicher die Übereinstimmung noch verbessern. Am ungünstigsten liegen die Verhältnisse bei $P_3$, $Q_3$, $R_3$, wo sich deutlich von $m = 8$ an ein systematischer Fehler zeigt. Auch bei den übrigen Zweigen treten für Werte von $m > 10$ zunehmende Abweichungen auf, die bei Bandenspektren immer auftreten, da alle Termformeln sich theoretisch als Potenzentwicklungen darstellen.

Tabelle 10.

| $m$ | $P_1(m)$ | | $Q_1(m)$ | | $R_1(m)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ger. | beob. | ger. | beob. | ger. | beob. |
| 2 | — | — | — | — | 23 228,47 | 23 228,4 |
| 3 | — | — | 23 173,05 | 23 173,03* | 260,63 | 260,5 |
| 4 | 23 088,59 | 23 088,71 | 176,16 | 176,04 | 292,49 | 292,40 |
| 5 | 063,23 | 063,15 | 179,56 | 179,43 | 324,60 | 324,54 |
| 6 | 038,44 | 038,39 | 183,48 | 183,22 | 357,08 | 357,11 |
| 7 | 014,39 | 014,42 | 187,99 | 187,98 | 389,94 | 390,11 |
| 8 | 22 991,17 | 22 991,25 | 193,12 | 193,24 | 423,17 | 423,37 |
| 9 | 968,84 | 968,87 | 198,89 | 199,00 | 456,75 | 457,00 |

* bedeutet hier und in allen folgenden Tabellen „überlagert".

Tabelle 11.

| $m$ | $P_2(m)$ | | $Q_2(m)$ | | $R_2(m)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ger. | beob. | ger. | beob. | ger. | beob. |
| 3 | — | — | — | — | 23 267,55 | 23 267,9* |
| 4 | — | — | 23 181,08 | 23 181,04 | 297,17 | 297,31 |
| 5 | 23 067,14 | 23 067,14 | 183,23 | 183,30 | 328,12 | 328,18 |
| 6 | 041,49 | 041,58 | 186,38 | 186,41 | 359,90 | 359,90 |
| 7 | 016,87 | 016,92 | 190,39 | 190,34 | 392,24 | 392,24 |
| 8 | 22 993,28 | 22 993,20 | 195,12 | 195,13 | 425,11 | 425,24* |
| 9 | 970,60 | 970,55 | 200,60 | 200,50 | 458,41 | 458,32 |
| 10 | 948,95 | 948,94 | 206,76 | 206,70 | 492,08 | 492,10 |

Tabelle 12.

| $m$ | $P_3(m)$ | | $Q_3(m)$ | | $R_3(m)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ger. | beob. | ger. | beob. | ger. | beob. |
| 2 | — | — | — | — | 23 228,32 | 23 228,4 |
| 3 | — | — | 23 173,04 | 23 173,03* | 260,62 | 260,5 |
| 4 | 23 088,80 | 23 088,71 | 176,38 | 176,36 | 292,71 | 292,75 |
| 5 | 063,74 | 063,69 | 180,07 | 180,07 | 325,11 | 325,20 |
| 6 | 039,31 | 039,30 | 184,35 | 184,48 | 357,95 | 358,09 |
| 7 | 015,70 | 015,80 | 189,30 | 189,42 | 391,25 | 391,48 |
| 8 | 22 992,99 | 22 993,20 | 194,94 | 195,13 | 424,99 | 425,24* |
| 9 | 971,23 | 971,54 | 201,28 | 201,59 | — | — |

Tabelle 13.

| $m$ | $P_4(m)$ | | $Q_4(m)$ | | $R_4(m)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ger. | beob. | ger. | beob. | ger. | beob. |
| 3 | — | — | — | — | 23 267,91 | 23 267,9* |
| 4 | — | — | 23 181,67 | 23 181,74 | 297,75 | 297,76 |
| 5 | 23 068,02 | 23 068,15 | 184,11 | 184,10 | 329,00 | 328,95 |
| 6 | 042,74 | 042,80 | 187,63 | 187,59 | 361,12 | 361,10 |
| 7 | 018,56 | 018,56 | 192,05 | 191,95 | 393,92 | 393,89 |
| 8 | 22 995,44 | 22 995,43 | 197,31 | 197,28 | 427,31 | 427,32 |
| 9 | 973,37 | 973,40 | 203,36 | 203,25 | 461,18 | 461,23 |
| 10 | 952,35 | 952,41 | 210,17 | 210,1 | 495,49 | 495,58 |

Die nächste Frage, die an uns herantritt, ist nun die, welches die kleinsten vorkommenden Werte von $m$ sind; von Hulthén sind nur die in den Tabellen 10 bis 13 angegebenen Linien mit kleiner Laufzahl in die Serien eingeordnet. Die einfachste Beantwortung dieser Frage würde sich dadurch ergeben, daß wir aus unserer Termdarstellung die in Betracht kommenden Frequenzen berechnen und sehen, ob sie beobachtet sind. Da nun aber gerade für kleine $m$ der Wert von $\delta$

für die Termgröße ausschlaggebend ist und $\sigma$ im Anfangsterm nicht genau bestimmbar war, ist dieser Weg nicht gangbar. Die so berechneten Schwingungszahlen können wegen der unsicheren Kenntnis von $F(m)$ nur einen ungefähren Anhalt geben, wo die betreffenden Linien zu suchen sind. Die genauere Prüfung kann dann mittels der Kombinationsgesetze durchgeführt werden. Wir haben aus dem Hulthénschen Beobachtungsmaterial die nachfolgenden Schwingungszahlen, die bisher nicht eingeordnet waren, ausgewählt und sie in der aus den Tabellen hervorgehenden Weise eingeordnet.

Tabelle 14.

| $m$ | $P_1(m)$ | $Q_1(m)$ | $R_1(m)$ | $P_3(m)$ | $Q_3(m)$ | $R_3(m)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | — | — | — | (23 188,0*) |
| 2 | — | 23 167,7 | 23 228,4* | — | 23 169,9 | 228,4* |
| 3 | 23 112,8 | 173,03* | 260,5* | 23 114,9 | 173,03* | 260,5* |
| 4 | 088,71* | 176,04 | 292,40 | 088,71* | 176,36 | 292,75 |

Tabelle 15.

| $m$ | $P_2(m)$ | $Q_2(m)$ | $R_2(m)$ | $P_4(m)$ | $Q_4(m)$ | $R_4(m)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 23 160,4 | 23 188,0* | 23 246,5* | 23 163,0 | 23 190,3 | 23 248,0 |
| 3 | 121,4 | 179,4 | 267,9* | 123,2 | 181,04 | 267,9* |
| 4 | 092,7 | 181,04 | 297,31 | 094,6 | 181,74 | 297,76 |
| 5 | 067,14 | 183,30 | 328,18 | 068,15 | 184,10 | 328,95 |

Für $P_2(2)$ kommt auch 23 158,2 in Frage.

Wir bilden nun mit diesen Zahlenwerten die Ausdrücke

$$\Delta f_i(m) = f_i(m+1) - f_i(m) = Q_i(m) - P_i(m+1) = R_i(m) - Q_i(m+1)$$
$$\Delta F_i(m) = F_i(m+1) - F_i(m+1) = R_i(m) - Q_i(m) = Q_i(m+1) - P_i(m+1)$$

und stellen die Zahlen mit den aus der Formel berechneten Termdifferenzen zusammen. Der Vergleich zeigt, daß unsere Kombinationsbeziehungen erfüllt sind und was besonders wichtig ist, daß die Differenzen zahlenmäßig mit den berechneten Werten übereinstimmen, die wir unter der Spalte $\Delta f_i(m)$ eingetragen haben. Unsere Termformeln für die Endterme $f_i(m)$ lassen also die Extrapolation auf kleine Werte von $m$ zu, d. h. der Wert $\sigma = 1$ wird bestätigt. Von Interesse wäre nun noch festzustellen, welches der kleinste auftretende Wert von $m$ ist. Der berechnete Wert der Differenz $\Delta f_1$ und $\Delta f_3$ würde für $m = 1$ die Größe 18,0 fordern. Daraus würde folgen, daß $R_1(1)$ bei 23 185,7 liegen müßte. Die Messungen von Hulthén zeigen jedoch nur bei 23 184,5 und 23 186,4 beobachtete Linien, die bereits eingeordnet sind. Wir halten es deshalb für wahrscheinlich,

Tabelle 16.

| $m$ | $Q_1(m) - P_1(m+1)$ | $R_1(m) - Q_1(m+1)$ | $\Delta f_1(m)$ | $Q_3(m) - P_3(m+1)$ | $R_3(m) - Q_3(m+1)$ | $\Delta f_3(m)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | 18,01 | — | (18,1) | 17,96 |
| 2 | 55,4 | 55,4 | 54,42 | 55,0 | 55,4 | 55,28 |
| 3 | 84,32 | 84,46 | 84,46 | 84,32 | 84,14 | 84,24 |

Tabelle 17.

| $m$ | $Q_2(m) - P_2(m+1)$ | $R_2(m) - Q_2(m+1)$ | $\Delta f_2(m)$ | $Q_4(m) - P_4(m+1)$ | $R_4(m) - Q_4(m+1)$ | $\Delta f_4(m)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 66,7* | 67,1 | 67,19 | 67,1 | 67,0 | 67,02 |
| 3 | 86,7 | 86,8 | 86,47 | 86,4 | 86,2 | 86,25 |

daß $R_1(1)$ ausfällt. Die Linie $R_3(1)$ erwarten wir bei 23 187,9, während bei 23 187,98 eine beobachtete Linie liegt. Da diese Linie bereits als $Q_1(7)$ eingeordnet ist, so kann hier die Frage nicht entschieden werden.

Für die Anfangsterme liegen auch hier die Verhältnisse ungünstiger. Die Differenzen sind in den Tabellen 18 und 19 eingetragen. Die Tabellen zeigen, daß die Zahlenwerte unter sich ziemlich gut übereinstimmen. Während wir aber früher die Terme $F_1$, $F_3$ sowie $F_2$, $F_4$ nicht voneinander trennen konnten, ergeben sich hier nun merkliche Abweichungen. Der berechnete Wert unter $\Delta F_{1,3}(m)$ liefert ungefähr das Mittel zwischen den beobachteten Termdifferenzen. Wenn unsere Zuordnung richtig ist, so würde dies heißen, daß der Wert der Impulskomponente $\sigma$, den wir früher nur approximativ bestimmten, in beiden Termen verschieden ist. Damit wäre in Einklang, daß für größere

Tabelle 18.

| $m$ | $Q_1(m+1) - P_1(m+1)$ | $R_1(m) - Q_1(m)$ | $Q_3(m+1) - P_3(m+1)$ | $R_3(m) - Q_3(m)$ | $\Delta F_{1,3}(m)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | — | — | — |
| 2 | 60,7 | 60,7 | 58,1 | 58,5 | 59,27 |
| 3 | 87,33 | 87,4 | 87,65* | 87,5* | 87,59 |

Tabelle 19.

| $m$ | $Q_2(m+1) - P_2(m+1)$ | $R_2(m) - Q_2(m)$ | $Q_4(m+1) - P_4(m+1)$ | $R_4(m) - Q_4(m)$ | $\Delta F_{2,4}(m)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (29,8) 27,6 | — | 27,3 | — | 28,11 |
| 2 | 58,0 | 58,5 | 57,8 | 57,7 | 57,93 |
| 3 | 88,3 | 88,5 | 87,1 | 86,9 | 87,12 |

$m$-Werte die Terme nicht voneinander trennbar sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei $F_3$ und $F_4$. Bei der angenommenen Zuordnung würden also die Zweige 1, 3 und 2, 4 nicht, wie es nach Hulthén den Anschein hat, nach derselben Frequenz konvergieren, sondern sie würden sich in ganz ähnlicher Weise wie die Zweige 2 und 3 kreuzen. Wir möchten aber ausdrücklich unsere Linieneinordnung nur als einen Vorschlag betrachtet wissen, dessen Zweckmäßigkeit etwa durch das Verhalten der Linien im Magnetfeld geprüft werden könnte. Man könnte auch daran denken, rechnerisch zu prüfen, ob beim Anfangsterm die vier verschiedenen Termdifferenzen sich durch eine Formel der Art (12) wiedergeben lassen. Da aber eine große Anzahl der in Frage kommenden Linien überlagert ist, so ist dieser Weg nur unsicher. Zusammenfassend wollen wir zu der uns hier interessierenden Frage nochmals feststellen: Es gelingt, die Zweige so fortzusetzen, daß $P_1(3)$, $P_3(3)$, $P_2(2)$, $P_4(2)$, $Q_1(2)$, $Q_3(2)$, $Q_2(2)$, $Q_4(2)$, $R_1(2)$, $R_3(2)$, $R_2(2)$, $R_4(2)$ die ersten Linien darstellen. Eine Linie $R_3(1)$ läßt sich angeben, doch ist sie überlagert, so daß das Auftreten von $R_3(1)$ nicht feststellbar ist, falls nicht der Zeemaneffekt diese Möglichkeit liefert. Ferner bleibt zweifelhaft, ob die Trennung der Zweige 1, 3 und 2, 4 für kleine Werte von $m$ berechtigt ist, oder ob die hier eingeordneten Linien anders zu deuten sind. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß noch einige starke Linien im Spektrum ungedeutet bleiben.

Für die Terme hat das Vorausgehende die Konsequenz, daß im $f_1$- und $f_3$-Term der kleinste vorkommende Wert $m = 2$ ist: da

$$f_{1,3}(m) = b\left(\sqrt{m^2 - 1} - \frac{1}{2}\right)^2 + \cdots$$

war, so würde $m = 1$ eine Präzessionsgeschwindigkeit liefern, die ein anderes Vorzeichen hat als für alle Werte von $m > 1$. Bei $f_2$ und $f_4$ ist ebenfalls der kleinste Wert von $m = 2$. Hier war aber die Numerierung anders gewählt, es war

$$f_{2,4}(m) = b\left(\sqrt{(m-1)^2 - 1} + \frac{1}{2}\right)^2 + \cdots$$

Die Laufzahl $m = 2$ entspricht also einer Quantenzahl 1 des Gesamtimpulses. Die Wurzel wird für $m = 2$ zu Null, die Präzessionsgeschwindigkeit der Molekel ändert aber hierbei das Vorzeichen nicht. Möglicherweise ist hierin der Grund für das verschiedene Verhalten der Terme bei verschwindender Wurzel zu suchen.

In ähnlicher Weise läßt sich für den Anfangsterm der kleinste vorkommende Wert von $m$ feststellen. Aus der Tabelle 14 folgt

zusammen mit (2), daß beim $F_1$- und $F_3$-Term der kleinste Wert $m = 2$ ist. Da nach (12)

$$F_{1,3}(m) = B\left(\sqrt{(m-1)^2 - \sigma^2} + \frac{1}{2}\right)^2$$

ist, so folgt daraus, daß der kleinste Wert des Gesamtimpulses 1 ist. Für $F_2$ und $F_4$ ergibt sich, daß der kleinste Term $F_{2,4}(1)$ ist. Da hier Laufzahl und Quantenzahl nach (12) übereinstimmen, so kommt auch hier für die kleinste Quantenzahl des Gesamtimpulses der Wert 1. Unsere Ergebnisse sind in bester Übereinstimmung mit der Forderung der Mechanik, daß das Gesamtimpulsmoment niemals kleiner als seine rechtwinkligen Komponenten sein kann [1]). Da sich für die Komponente um die Atomverbindungslinie die Werte $\sim 0{,}5$ und 1 ergeben, so ist der kleinste zulässige Wert für die Gesamtquantenzahl die Zahl 1. Der Wert kommt auch immer vor mit Ausnahme des $f_1$- und $f_3$-Terms, wo für $m = 1$ die Präzessionsbewegung die Richtung ändern müßte.

Außer den bisher besprochenen Zweigen treten in den (C + H)-Banden bei 4300 Å noch 12 Zweige auf, die eine Wiederholung der jetzt behandelten darstellen und wesentlich schwächer sind. Qualitativ verhalten sich diese wie die starken Zweige, eine genaue rechnerische Nachprüfung stößt aber deswegen auf Schwierigkeiten, weil ein großer Teil dieser Linien von solchen der starken Zweige überlagert ist. Bildet man analog zu unseren früheren Rechnungen die Termdifferenzen, so zeigt sich, daß die Konstanten in den Termformeln (also das Trägheitsmoment) sich etwas von denen in den starken Zweigen unterscheiden. Es liegt nahe, diese zweite Bande auf andere Oszillationszustände der Moleküle zurückzuführen; man hätte dann anzunehmen, daß die starke Bande einem Übergang der Oszillationsquantenzahl $n_1 \longrightarrow n_2$ (etwa $0 \longrightarrow 0$), die schwache einem solchen von $n_1 + 1 \longrightarrow n_2 \longrightarrow 1$ (also $1 \longrightarrow 1$) zuzuordnen wäre. Der Beweis hierfür könnte dadurch erbracht werden, daß durch Kombinationsbeziehung mit einer weiteren Bande gleiche Terme nachgewiesen würden. Solange eine solche Bande nicht aufgefunden ist, bleibt aber unsere Annahme eine Vermutung, und man kann auch daran denken, die schwächere Bande durch eine etwas veränderte Elektronenanordnung in der Molekel in Analogie zu einer Dublettkomponente bei den Serienspektren oder im Falle eines dreiatomigen Moleküls durch eine Abänderung der Energie durch eine weitere Atomschwingung zu deuten.

---

[1]) Vgl. W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 632, 1919.

§ 5. Kombinationsbeziehungen zur Bande 3900 Å. Diese Bande ist von den beiden anderen dadurch charakteristisch verschieden, daß sie nur aus 6 Zweigen besteht, die unter sich keine Kombinationsbeziehungen erfüllen. Dazu kommt noch, daß diese Bande nach Rot, die bei 4300 Å nach Violett abschattiert ist. Das letztere ist jedoch belanglos, da es nur eine Aussage über die Änderung des Trägheitsmomentes ist. Das gegenseitige Verhalten der beiden Banden kommt am besten in einer Zeichnung zum Ausdruck. Man liest daraus ab, daß man die Bande 3900 aus der bei 4300 Å ableiten kann, wenn

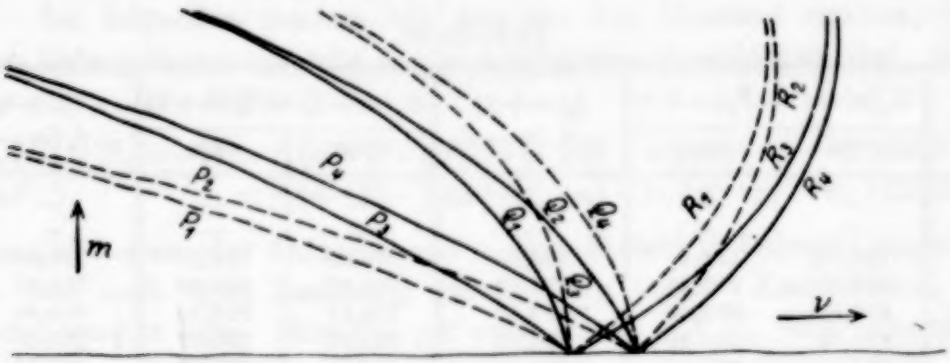



Fig. 1. Die Zeichnung ist nicht quantitativ und gibt insbesondere für $m = 0$ die gegenseitige Lage der Zweige nicht genau wieder. Die gestrichelten Zweige fallen bei $\lambda$ 3900 Å aus.

man dort 6 Zweige unterdrückt. Dabei hat man darauf zu achten, daß die 6 übrigbleibenden Zweige sich für kleine und große Werte von $m$ entsprechend verhalten, wie es die Beobachtungsdaten für 3900 verlangen und daß ferner zwischen diesen 6 Zweigen keine Kombinationsbeziehungen bestehen; es dürfen also keine 3 Zweige mit gleichem Index vorkommen. Man kommt so zu folgender Auswahl: Von den 12 Zweigen der Bande 4300 sind beizubehalten $P_3$, $P_4$, $Q_1$, $Q_2$, $R_3$, $R_4$. Zum Vergleich mit den Hulthénschen Bezeichnungen müssen wir bemerken, daß unserem Index 1 und 3 bei Hulthén der Index 1, dem Index 2 und 4 bei uns dort der Index 2 entspricht. Wir setzen für die Zweige an:

$$\left.\begin{aligned} P_3(m) &= \nu_3' + G_3(m-1) - f_3(m), & P_4(m) &= \nu_4' + G_4(m-1) - f_4(m), \\ R_3(m) &= \nu_3' + G_3(m+1) - f_3(m), & R_4(m) &= \nu_4' + G_4(m+1) - f_4(m), \\ Q_1(m) &= \nu_1' + G_1(m) - f_1(m), & Q_2(m) &= \nu_2' + G_2(m) - f_2(m). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Dieser Ansatz gibt zunächst eine Erklärung für die sogenannten Kombinationsdefekte. Diese kommen einfach, wie vom Verf. bereits früher bemerkt, dadurch zustande, daß durch das Walten einer Aus-

wahlregel nicht alle Termkombinationen auftreten und z. B. das zu $P_3$ und $R_3$ gehörende $Q_3$ ausfällt. In (13) haben wir absichtlich im Endterm die gleiche Bezeichnung gewählt wie bei der Bande 4300 Å. Wir wollen nämlich sogleich zeigen, daß dieser Term in beiden Banden der gleiche ist. Zu diesem Zwecke bilden wir

$$R_3(m-1) - P_3(m+1) = f_3(m+1) - f_3(m-1), \qquad (13a)$$

$$R_4(m-1) - P_4(m+1) = f_4(m+1) - f_4(m-1) \qquad (13b)$$

und vergleichen die Zahlenwerte, die sich für diese Differenzen bei 3900 und 4300 Å ergeben. Die Tabelle 20 zeigt, daß für beide Banden

Tabelle 20.

| $m$ | $R_3(m-1)-P_3(m+1)$ | | $f_3(m+1)-f_3(m-1)$ | $R_4(m-1)-P_4(m+1)$ | | $f_4(m+1)-f_4(m-1)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3900 | 4300 | | 3900 | 4300 | |
| 2 | — | — | — | — | — | — |
| 3 | — | — | — | — | — | — |
| 4 | 196,96 | 196,8 | 196,88 | 199,98 | 199,8 | 199,89 |
| 5 | 253,49 | 253,45 | 253,40 | 255,08 | 254,96 | 255,01 |
| 6 | 309,45 | 309,40 | 309,41 | 310,57 | 310,39 | 310,44 |
| 7 | 364,89 | 364,89 | 364,96 | 365,80 | 365,67 | 365,68 |
| 8 | 420,11 | 419,94 | 420,02 | 420,54 | 420,49 | 420,55 |
| 9 | 474,77 | 474,41 | 474,54 | 475,26 | 474,91 | 474,95 |
| 10 | 528,62 | 528,39 | 528,46 | 529,07 | 528,77 | 528,79 |
| 11 | 581,97 | 581,79 | 581,72 | 582,29 | 582,02 | 581,99 |
| 12 | 634,50 | 634,31 | — | 634,79 | 634,43 | — |
| 13 | 686,34 | 686,12 | — | 686,65 | 686,22 | — |

die Zahlen übereinstimmen. Allerdings scheint bei mittleren Werten von $m$ sich eine systematische Abweichung geltend zu machen. Wir wollen nicht entscheiden, ob diese reell ist oder etwa auf einen Fehler in den Beobachtungsdaten zurückgeht. Sehen wir von dieser kleinen Diskrepanz ab, so folgt aus der Tabelle die Richtigkeit unserer Behauptung, daß der Endzustand in beiden Banden übereinstimmt. In der vierten und letzten Spalte haben wir noch die aus der Formel berechneten Termdifferenzen (aus Tabelle 8 entnommen) eingetragen; auch sie stimmen mit den beobachteten Werten gut überein.

Der Ansatz (13) bietet nun weiter die Möglichkeit, auch die Anfangsterme $G_3$ und $G_4$ zu isolieren:

$$R_3(m) - P_3(m) = G_3(m+1) - G_3(m-1), \qquad (13c)$$

$$R_4(m) - P_4(m) = G_4(m+1) - G_4(m-1). \qquad (13d)$$

Die daraus berechneten Differenzen der Anfangsterme sind ähnlich wie bei der Bande 4300 nur sehr wenig voneinander verschieden, doch scheint es, daß

$$G_4(m+1) - G_4(m-1) > G_3(m+1) - G_3(m-1)$$

ist. Versuchen wir wieder die Anfangsterme durch eine Formel (1) darzustellen, so zeigt sich, daß dies gelingt für

$$G(m) = B\left(\sqrt{(m-1)^2-\sigma^2}+\frac{1}{2}\right)^2-\cdots \qquad (14)$$

Da für sehr kleine $m$ die Beobachtungsdaten fehlen, lassen wir $\sigma$ unbestimmt; auch wollen wir in dieser vorläufigen Bestimmung keinen Unterschied zwischen $G_3$ und $G_4$ machen. Die Konstante $B$ ergibt sich dann für beide Terme zu

$$B \backsimeq 12{,}52. \qquad (14a)$$

Im folgenden machen wir nun uns den Umstand zunutze, daß die Anfangsterme nur sehr wenig voneinander verschieden sind. Dies hat zur Folge, daß in

$$Q_1(m) - P_3(m+1) = f_3(m+1) - f_1(m) + G_1(m) - G_3(m) + \nu_1' - \nu_3' \quad (3900\,\text{Å})$$
$$\text{und} \qquad = f_3(m+1) - f_1(m) + F_1(m) - F_3(m) + \nu_1 - \nu_3 \quad (4300\,\text{Å})$$

die Differenzen der Anfangsterme $G$ bzw. $F$ nicht in Betracht kommen, so daß auch diese Beziehung zur Prüfung unserer Kombination benutzt werden kann. Dasselbe gilt auch für $Q_2$ und $P_4$. Wir behaupten dementsprechend, daß näherungsweise, d. h. mit der Genauigkeit, mit der $F_1 = F_3$, $F_2 = F_4$, $G_1 = G_3$ und $G_2 = G_4$ gesetzt werden darf, die Differenzen:

$$Q_1(m) - P_3(m+1), \quad Q_2(m) - P_4(m+1),$$
$$R_3(m) - Q_1(m+1), \quad R_4(m) - Q_2(m+1)$$

für die Banden 3900 und 4300 übereinstimmen. Die Tabelle 21 zeigt die Richtigkeit dieser Behauptung. Dadurch ist nachgewiesen, daß wir in (13) berechtigt waren, für die beiden $Q$-Zweige den dort

Tabelle 21.

| $m$ | $Q_1(m)-P_3(m+1)$ | | $R_3(m)-Q_1(m+1)$ | | $Q_2(m)-P_4(m+1)$ | | $R_4(m)-Q_2(m+1)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3900 | 4300 | 3900 | 4300 | 3900 | 4300 | 3900 | 4300 |
| 2 | 55,26 | (55,2) | — | — | 66,93 | (66,9) | — | — |
| 3 | 84,13 | 84,32 | 84,67 | 84,5 | 86,07 | (86,5) | 86,75 | 86,9 |
| 4 | 112,29 | 112,35 | 113,33 | 113,32 | 113,23 | (113,7) | 114,51 | 114,46 |
| 5 | 140,16 | 140,13 | 141,80 | 141,88 | 140,57 | 140,50 | 142,67 | 142,54 |
| 6 | 167,65 | 167,52 | 170,13 | 170,11 | 167,90 | 167,85 | 170,83 | 170,76 |
| 7 | 194,76 | 194,78 | 198,32 | 198,24 | 194,97 | 194,91 | 198,97 | 198,76 |
| 8 | 221,79 | 221,70 | 226,38 | 226,24 | 221,57 | 221,73 | 226,85 | 226,82 |
| 9 | 248,39 | 248,17 | 254,16 | 254,01 | 248,41 | 248,09 | 254,62 | 254,58 |
| 10 | 274,48 | 274,38 | 281,63 | 281,56 | 274,45 | 274,24 | 282,10 | 282,09 |
| 11 | 300,34 | 300,23 | 308,87 | 308,80 | 300,19 | 299,94 | 309,36 | 309,21 |
| 12 | 325,63 | 325,51 | 335,80 | 335,80 | 325,48 | 325,32 | 336,39 | 336,11 |
| 13 | 350,54 | 350,32 | 362,32 | 362,15 | 350,26 | 350,11 | 363,00 | 362,94 |
| 14 | — | — | 388,54 | 388,39 | — | — | 389,08 | 389,01 |

gemachten Ansatz zu benutzen. Die in der Tabelle eingeklammerten Werte sind Mittelwerte aus $Q_1(m) - P_2(m+1)$ und $Q_2(m) - P_1(m+1)$ bzw. $Q_2(m) - P_3(m+1)$ und $Q_3(m) - P_2(m+1)$. Der Umstand, daß die Differenzen aus 3900 mit diesen Mittelwerten gute Übereinstimmung liefern, läßt vermuten, daß sich in der Bande 3900 Å der Anfangsterm einfacher verhält als bei 4300 Å, wo bei kleinen Werten von $m$ die Terme $F_1$ und $F_2$, sowie $F_2$ und $F_3$ sich trennten.

Bisher war nur die ungefähre Gleichheit von $G_1(m) = G_2(m)$, $G_2(m) = G_3(m)$ benutzt. Da auch $G_2$ und $G_3(m)$ sich nur wenig unterscheiden, so muß dasselbe für $G_1$ und $G_2$ gelten. Die Gleichungen (13) geben nun:

$$Q_2(m) - Q_1(m) = f_1(m) - f_2(m) + G_2(m) - G_1(m) + \nu_2' - \nu_1'.$$

Der Dublettabstand im $Q$-Zweige muß sich also in erster Annäherung durch die Dublettdifferenz $f_1(m) - f_2(m)$ darstellen. Ebenso kommt:

$$P_3(m) - P_2(m) = f_2(m) - f_3(m) + G_3(m-1) - G_2(m-1) + \nu_3' - \nu_2',$$
$$R_3(m) - R_2(m) = f_2(m) - f_3(m) + G_3(m+1) - G_2(m+1) + \nu_3' - \nu_2'.$$

Wir vergleichen diese Dublettabstände mit den berechneten Termdifferenzen:

Tabelle 22.

| $m$ | $Q_2(m)-Q_1(m)$ | $f_1(m)-f_2(m)$ | $P_3(m)-P_2(m)$ | $R_3(m)-R_2(m)$ | $f_2(m)-f_3(m)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 17,94 | 18,01 | 17,86 | — | 17,96 |
| 3 | 6,13 | 6,24 | 6,24 | 6,29 | 6,22 |
| 4 | 4,21 | 4,23 | 4,19 | 4,32 | 4,22 |
| 5 | 3,14 | 3,23 | 3,27 | 3,40 | 3,22 |
| 6 | 2,53 | 2,61 | 2,73 | 2,78 | 2,61 |
| 7 | 2,08 | 2,19 | 2,28 | 2,39 | 2,19 |
| 8 | 1,74 | 1,89 | 1,96 | 1,99 | 1,89 |
| 9 | 1,52 | 1,66 | 1,87 | 1,84 | 1,66 |

In der Tabelle fällt vor allem die gute Übereinstimmung der Dublettaufspaltung mit der berechneten Termaufspaltung für kleine Werte von $m$ auf. Auch das Vorzeichen der Abweichung ergibt sich richtig. Aus der Tabelle entnimmt man, daß

$$\Delta R > \Delta P;$$

das verlangt aber

$$G_3(m+1) - G_2(m+1) > G_3(m-1) - G_2(m-1),$$

oder

$$G_3(m+1) - G_3(m-1) > G_2(m+1) - G_2(m-1)$$

in Übereinstimmung mit unserer früheren Feststellung, die ja aus denselben Zahlen abgeleitet war. Insbesondere ergibt sich daraus aber, daß die Abweichungen zwischen $\Delta P$, $\Delta R$ und den Termdifferenzen mit wachsendem $m$ zunehmen, nicht dagegen die Unterschiede zwischen $\Delta Q$ und $f_1 - f_2$, beides in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Eine Kontrolle für den Ansatz (13) bietet noch der Zeemaneffekt. Nach den Beobachtungen von Hulthén ist der Einfluß des Magnetfeldes der gleiche bei $P_2$, $Q_1$, $R_2$ einerseits und $P_4 Q_2 R_4$ andererseits. Da nun die drei zuerst genannten Zweige durch Kombination von $G_1$ bzw. $G_2$ mit $f_1$ und $f_3$, die drei letztgenannten durch Kombination von $G_2$ bzw. $G_4$ mit $f_2$ und $f_4$ entstehen, so treten in den beiden Gruppen lauter verschiedene Terme auf, und die Verschiedenheit des Zeemaneffekts läßt sich, wie es sein muß, auf eine verschiedenartige Beeinflussung der Terme durch das Magnetfeld zurückführen.

§ 6. Zusammenhang mit anderen Banden. Die Frage nach dem Träger. Die zuletzt behandelte Bande bei 3900 Å ist dadurch bemerkenswert, daß sie der Vertreter einer ganzen Klasse ist, die Heurlinger[1]) als Dublettbanden bezeichnet. Hierzu gehören insbesondere die Banden des Wasserdampfes und des Magnesiumhydrids, also Spektren, die dreiatomigen Trägern zugeschrieben werden. Aus diesem Grunde ist es nicht auszuschließen, daß auch die (C + H)-Banden einem mehratomigen Molekül angehören. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß bei $H_2O$ die Dublettaufspaltung sich zwar qualitativ wie bei (C + H) 3900 Å verhält, quantitativ aber nicht durch die gleiche Termformel (1) darstellbar ist. Die Analogie ist also keine vollständige, und es ist schon deshalb nicht notwendig, aus der Ähnlichkeit der Spektren auf die Gleichartigkeit des Trägers zu schließen, um so weniger, als ja die für zweiatomige Moleküle abgeleitete Termformel zwanglos auf das vorliegende Spektrum anwendbar ist. Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel für die Bestimmung des Trägers bietet die Größe des Trägheitsmomentes. Wir haben festgestellt, daß für die Konstante $B$ sich die Werte ergeben 14,2, 14,6 und 12,5. Zum Vergleiche führen wir an: HF 20,5, HCl 10,5. Da $B = h\,8\pi^2 J$ umgekehrt proportional zum Trägheitsmoment ist, würde also das Trägheitsmoment des (C + H)-Bandenträgers größer als das von HF und kleiner als das von HCl sein. Da ein Molekül CH jedenfalls ganz anders gebaut sein wird als HF, so sind die Zahlen für das Trägheitsmoment sicher kein Widerspruch für den Träger CH. Wir wollen noch, um bessere

[1]) T. Heurlinger, Diss. Lund 1918.

Vergleichsmöglichkeiten zu haben, den Atomabstand für ein solches Molekül berechnen. Mit

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J_0} = 14{,}2 \,.\, \text{c sec}^{-1}$$

kommt für das Trägheitsmoment

$$J_0 = 1{,}951 \,.\, 10^{-40}$$

und als Atomabstand

$$r_0 = 1{,}13 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm};$$

dieser Wert liegt ebenfalls zwischen dem bei HF und HCl und ist durchaus plausibel. Um die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül $CH_3$ zu erörtern, wollen wir das Trägheitsmoment mit dem des Wasserdampfes vergleichen. Für $H_2O$ kommt sehr wahrscheinlich

$$B \leqq 16{,}8\,\text{cm}^{-1} \text{ (Anfangszustand)},$$

oder

$$b \leqq 18{,}6\,\text{cm}^{-1} \text{ (Endzustand)}.$$

Das in Frage kommende Trägheitsmoment von $H_2O$ ergibt sich also kleiner als bei den (C + H)-Banden, es hat den Wert (Endzustand):

$$J_0 = 1{,}49 \,.\, 10^{-40}.$$

Nimmt man das Wassermolekül als gleichseitiges Dreieck (geknickter Stab) an, so berechnet sich für die Höhe dieses gleichschenkligen Dreiecks

$$h = 0{,}71 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Das gleiche Modell würde für $CH_3$ den Betrag

$$h = 0{,}83 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm} \text{ liefern.}$$

Wenn diese Werte auch etwas groß erscheinen, so sind sie doch nicht auszuschließen. Wir kommen also zu dem Schlusse, daß nach der Größe des Trägheitsmoments sowohl CH wie $CH_3$ Träger des Spektrums sein können.

## Zusammenfassung.

1. Die (C + H)-Bande bei $\lambda$ 4300 Å läßt sich durch die Kombination von vier Anfangstermen mit je einem dazugehörigen Endterme darstellen.

2. Die Endterme werden quantitativ durch die von Kramers und Pauli für zweiatomige Moleküle mit innerem Kreisel abgeleitete Termformel dargestellt. Das Impulsmoment um die Atomverbindungslinie ergibt sich zu $1 \,.\, h/2\pi$.

3. Die Anfangsterme lassen sich durch die gleiche Formel darstellen. Das Impulsmoment ergibt sich bei Benutzung dieser Formel kleiner als 1, von der Größenordnung 0,5.

4. Durch Kombinationsbeziehungen zwischen der Bande 4300 und der $\eta$-Bande 3900 wird gezeigt, daß beide gleiche Endzustände der Molekel haben.

5. Die Kombinationsdefekte finden ihre Erklärung durch das Bestehen von Auswahlregeln, die einen Teil der möglichen Kombinationen verbieten.

6. Die Diskussion des Trägers der Banden läßt offen, ob dieser CH oder $CH_2$ ist.

Münster i. W., 5. März 1924.

# Über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Dämpfen.

Von **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1924.)

**Wenn man die Beobachtungen von Wood und Ellet über die Polarisation der Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern als Zeemaneffekte deuten will, so lassen sich gemäß der Sommerfeld-Landéschen Darstellungsweise und unter Berücksichtigung der verschiedenen anomalen Zeemantypen für die einzelnen Linien alle vorkommenden Erscheinungen vollkommen erklären. Insbesondere erhält man so bei polarisierter Erregung für die $Hg$-Resonanzlinie im Maximum einen Polarisationsgrad von 100 Proz., für die $D_2$-Linie nur etwa 33 Proz., für $D_1$ aber überhaupt keine Polarisation. Die kleinsten Feldstärken, bei welchen diese maximalen Polarisationsgrade erreicht werden, scheinen durch die Größe der von benachbarten Molekülen herrührenden Strömungen bedingt zu sein.**

In einer Zuschrift an die Naturwissenschaften [1]) hat W. Hanle als erster darauf hingewiesen, daß man die von Wood und Ellet [2]) beschriebenen Beobachtungen über den Einfluß von Magnetfeldern auf die Polarisation der Resonanzstrahlung von Metalldämpfen nicht als ganz neuartiges, durch Spezialhypothesen zu erklärendes Phänomen ansprechen muß, sondern daß es sich nur um Zeemaneffekte handeln dürfte, bei denen allerdings die Komponenten wegen zu geringer magnetischer Feldstärke nicht in nachweisbarem Grade voneinander getrennt sind und somit auch durch eine „monochromatische" erregende Linie alle gleichzeitig spektral überdeckt werden. Hanle beschränkt sich in seiner kurzen Mitteilung, während er nur in einer Anmerkung die Möglichkeit einer Übersetzung ins Quantentheoretische erwähnt, der Einfachheit halber auf die Heranziehung der klassischen Lorentzschen Theorie — Zerlegung der beliebig orientierten Elektronenschwingungen in eine lineare und zwei zirkulare Komponenten — und kann so qualitativ die Woodschen Resultate wirklich wiedergeben. Als Beispiel sei der am leichtesten zu übersehende Fall besprochen: Der elektrische Vektor der erregenden Strahlung $\mathfrak{E}$ und das magnetische Feld $\mathfrak{H}$ liegen (Fig. 1) beide parallel der $Z$-Achse eines orthogonalen Koordinatensystems, der Primärstrahl selbst falle in die $X$-, die Beobachtungsrichtung in die $Y$-Achse; d. h. man hat es sowohl für den Absorptions- wie für den Emissionsakt mit transversalem

[1]) Naturwissenschaften **11**, 690, 1923.
[2]) Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923.

Zeemaneffekt zu tun; es wird nur die lineare parallel dem Feld schwingende Komponente angeregt und emittiert, das Resonanzlicht muß ebenso wie das Primärlicht zu 100 Proz. polarisiert sein. Hanle scheint auch wirklich diese vollständige Polarisation der Resonanzstrahlung unter den beschriebenen Bedingungen, wie sie von Wood und Ellet angenähert am Hg-Dampf gemessen worden ist, für die allgemeine Regel zu halten. Denn er führt die sehr beträchtliche Depolarisation, die im analogen Fall am Na-Dampf gefunden wurde, auf sekundäre Ursachen, etwa Verunreinigung durch fremde Gase, zurück.

Da Hanle in diesem Zusammenhang das Auftreten höherer Polarisationsgrade bis zu 50 Proz. — gewissermaßen als Zwischenstufe

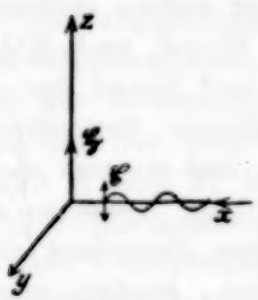



Fig. 1.

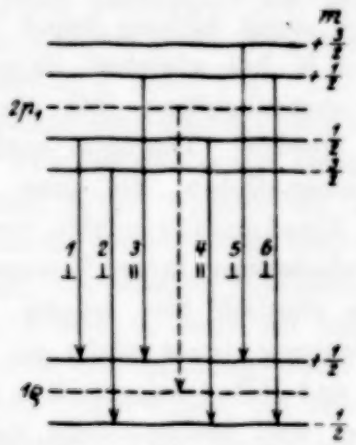



Fig. 2.

zwischen dem Na und Hg — erwähnt, die Dunoyer früher an Rb- und K-Dämpfen beobachtet hat[1]), und da die Messungen Dunoyers auch sonst öfters zitiert werden, ist es vielleicht am Platz, hier kurz auseinanderzusetzen, warum mir das nicht als zulässig erscheint. 1. beziehen sich Dunoyers Angaben nicht auf Resonanzstrahlung, sondern auf die komplizierte Bandenemission, die bei Erregung der Alkalidämpfe mit weißem Licht in der Regel auftritt; denn am Rubidium und Kalium ist bisher überhaupt noch nie die echte Resonanzstrahlung der Hauptserienlinien, sondern immer nur die Bandenemission („Resonanzspektren") beobachtet worden, und sogar am Natrium, für das Dunoyer selbst gezeigt hat, wie man durch entsprechende Reinigung des Dampfes das Auftreten der Banden praktisch ganz unterdrücken kann, dürfte es sich in der fraglichen Arbeit nicht um die eigentliche *D*-Linienresonanz handeln, weil sonst zur Erregung kaum

[1]) Le Radium **9**, 209, 1912.

weißes Bogenlicht verwandt worden wäre, und weil die Resonanzstrahlung bei den hohen hier verwandten Dampfdrucken stets ganz diffus und unpolarisiert in die Erscheinung tritt. 2. ist der tatsächlich von Dunoyer gemessene höchste Polarisationsgrad (am Rb-Dampf) nicht 48 Proz., sondern wenig über 38 Proz., während jener höhere Wert nur durch eine äußerst kühne graphische Extrapolation erreicht wurde [1]). Endlich ist aber auch noch 3. dieser Wert von 38 Proz. um über 8 Proz. zu hoch berechnet, weil die von Dunoyer verwandte Methode der Kompensation mit einem Glasplattensatz nach der einfachen Fresnelschen Formel nur für kleine Polarisationsgrade richtige Werte liefert, für größere dagegen wegen der mit der Schiefe der Inzidenz wachsenden Mehrfachreflexionen an den Platten einer schnell steigenden Korrektur bedarf [2]).

Es liegt somit bislang keine Ursache vor, der Resonanzstrahlung des Rb und K bei gleicher Erregungsart andere (höhere) Polarisationsgrade zuzuschreiben, als sie von Wood und Ellet für Na angegeben werden. Dagegen muß man auf Grund der ganz gleichartigen Zeemaneffekte, die man an analogen Serienlinien der verschiedenen Alkalimetalle erhält, erwarten, daß sie sich auch in bezug auf die Polarisation ihrer Resonanzstrahlung durchaus entsprechen. Ich möchte nämlich hier zeigen, wie man diese aus der quantenmäßigen Deutung jener nicht nur herleiten, sondern auch sämtliche von Wood und Ellet mitgeteilten Beobachtungen vollständig erklären kann, wobei sich insbesondere das quantitativ so sehr verschiedene Verhalten des Hg- und Na-Dampfes als notwendige Konsequenz ergibt. Prinzipiell sind die nötigen Überlegungen bereits in einer kurzen Publikation von Foote, Ruark und Mahler [3]) für die $D_2$-Linie des Na angestellt worden, diese Autoren begnügen sich aber mit dem Hinweis auf einige ihnen überraschend scheinende Folgerungen aus der Theorie, offenbar ohne zu erkennen, daß zu ihrer Prüfung in den Beobachtungen von Wood und Ellet bereits das vollständige Material vorliegt.

Es möge zunächst auch hier wieder der teilweise bereits behandelte Fall der $D_2$-Linienresonanz im Na-Dampf vollständig diskutiert werden; denn für das Verhalten der totalen Resonanzstrahlung des Na ist wesentlich die $D_2$-Linie maßgebend. $D_1$ besitzt — allerdings

[1]) Vgl. hierzu Tabelle 9 und Fig. 10 in P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 2. Aufl., S. 86 u. 87. Berlin, J. Springer, 1923.

[2]) Diese Frage wird in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung von Gaviola und Pringsheim vollständig behandelt.

[3]) Journ. Opt. Soc. Amer. 7, 415, 1923.

je nach der Natur der primären Lichtquelle etwas verschieden — schon im erregenden Licht meist nur etwa halb so viel Energie wie $D_2$; und da hiervon auch wieder bei geringer Dampfdichte, wie sie bei den in Betracht kommenden Versuchen herrschen muß, nur ein halb so großer Teil absorbiert wird und ein nachträglicher Ausgleich durch Zusammenstöße erregter Atome ausgeschlossen ist, so ist der Anteil von $D_1$ an der Resonanzstrahlung nur etwa 20 Proz.; untersucht man allerdings die Strahlung entlang einer längeren Strecke des Primärstrahls, so muß sich, je weiter man sich von der Eintrittsstelle in den Dampfraum entfernt, dies Verhältnis immer mehr zuungunsten von $D_2$ verschieben. Das Zeemanschema der $D_2$-Linie ist in Fig. 2 in der Sommerfeld-Landéschen Darstellungsweise wiedergegeben. Die Grundbahn 1 $S$ wird im Magnetfeld verdoppelt mit den magnetischen Quantenzahlen $m = \pm\frac{1}{2}$, die erregte Bahn $2p_1$ wird vierfach aufgespalten, die zugehörigen $m$ sind $\pm\frac{1}{2}$ und $\pm\frac{3}{2}$. Die nach der Auswahlregel möglichen sechs Übergänge sind durch Pfeile angedeutet, und zwar in der Reihenfolge, in welcher die ihnen entsprechenden Linien gegenüber der ursprünglichen Linie verschoben erscheinen; die Übergänge 3 und 4, bei denen $m$ unverändert bleibt, ergeben linear polarisierte Komponenten $\parallel \mathfrak{H}$, die äußeren Komponenten, herrührend von den Übergängen 1, 2, 5 und 6, sind bei longitudinaler Beobachtung zirkular, bei transversaler Beobachtung linear $\perp \mathfrak{H}$ polarisiert. Da in einem sehr schwachen Magnetfeld bei rein zufälliger Erregung — etwa durch Elektronenstoß — die totale, auf alle möglichen Übergänge entfallende Emission von $D_2$ erfahrungsgemäß nach allen Richtungen hin praktisch unpolarisiert ist, so müssen — soweit sie für die Emission senkrecht zum Magnetfeld in Betracht kommen — die beiden Übergänge 3 und 4 zusammen dieselbe Wahrscheinlichkeit besitzen wie die Gesamtheit der vier anderen. In erster Näherung kann wohl der Einfachheit halber angenommen werden, daß die letzteren alle gleiche Wahrscheinlichkeit haben, daß also bei unpolarisierter Emission jede dieser vier Linien die gleiche Helligkeit (nämlich $\frac{1}{6}$ der Gesamthelligkeit) besitzt; in Wahrheit sind zum mindesten für stärkere Magnetfelder die beiden inneren Komponenten (3 und 5), die von den erregten Bahnen $\pm\frac{1}{2}$ herrühren, intensiver als die beiden anderen, was später zu berücksichtigen sein wird. Für den Emissionsakt kann es nur von Bedeutung sein, wie stark die einzelnen erregten Bahnen relativ besetzt sind, nicht aber auf welchem Wege diese Besetzung erreicht worden ist; sind also z. B. die beiden Bahnen $\pm\frac{3}{2}$ unbesetzt, so fehlt bei transversaler Beobachtung ein Teil der Komponenten $\perp \mathfrak{H}$ in der Emission, und diese erscheint teilweise polarisiert.

Es werde im folgenden die Bezeichnungsweise von Fig. 1 beibehalten; $\mathfrak{E}$ sei immer der elektrische Vektor der Primärstrahlung, $\mathfrak{H}$ der Vektor der magnetischen Felder. Dann haben Wood und Ellet folgende Fälle beobachtet:

$$\mathfrak{E} \parallel Z, \quad \mathfrak{H} \parallel Y, \quad \text{also} \quad \mathfrak{E} \perp \mathfrak{H} \tag{1}$$

transversaler Effekt für die Erregung, longitudinaler Effekt für die Beobachtung. Durch die Übergänge 1, 2, 5, 6 werden die $2p_1$-Bahnen $+\frac{1}{2}$ und $\pm\frac{3}{2}$ erreicht; in der Emission kommen nur die gleichen Übergänge zur Beobachtung, die Linien sind entgegengesetzt zirkular polarisiert und ergeben in der Gesamtstrahlung keine lineare Polarisation. Wood und Ellet finden für diesen Fall vollständiges Verschwinden der Polarisation.

$$\mathfrak{E} \parallel Z, \quad \mathfrak{H} \parallel Z, \quad \text{also} \quad \mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H} \tag{2}$$

transversaler Effekt für die Erregung und Beobachtung. Durch die Übergänge 3 und 4 werden die $2p$-Bahnen $\pm\frac{1}{2}$ erreicht; von diesen kann die Rückkehr nach den 1 S-Bahnen auf den Wegen 1, 3, 4 und 6 stattfinden, d. h. es treten nicht nur Schwingungen in der ursprünglichen Richtung $\parallel Z$, sondern auch senkrecht hierzu $\parallel X$ auf; die Depolarisation ist aber keine vollständige, weil ja aus den Bahnen $2p_1 (\pm\frac{1}{2})$ die Übergänge 3 und 4 etwa doppelt so wahrscheinlich sind als 1 und 6. Der Polarisationsgrad in der Resonanzstrahlung $\parallel Z$ wäre demnach 33 Proz.; wegen der in Wahrheit geringeren Intensität von 1 und 6 gegenüber 2 und 5 müßte der Polarisationsgrad eventuell noch etwas größer werden, doch wirkt dafür wieder, wie nachher gezeigt werden soll, der von der $D_1$-Linie herrührende Beitrag im entgegengesetzten Sinne. Wood und Ellet geben etwa 30 Proz. an.

$$\mathfrak{E} \parallel Z, \quad \mathfrak{H} \parallel X, \quad \text{also} \quad \mathfrak{E} \perp \mathfrak{H} \tag{3}$$

longitudinaler Effekt für die Erregung, transversaler Effekt für die Beobachtung. Durch die Absorption werden die Bahnen $2p (+\frac{1}{2})$ und $(+\frac{3}{2})$ erreicht, diesmal auf den Wegen 1, 2, 5 und 6; für die Rückkehr sind aber auch die Übergänge 3 und 4 möglich, es erfolgt in der Emission wiederum Depolarisation, die aber wieder nicht vollständig ist; denn wenn die vier ersteren Übergänge gleich wahrscheinlich sind, werden auch die Bahnen $+\frac{3}{2}$ ebenso stark besetzt wie die Bahnen $+\frac{1}{2}$, während für ganz unpolarisierte Emission diese dreimal so stark besetzt sein müßten wie jene. Bei gleich starker Besetzung der vier Bahnen erhält man auch hier eine 33proz. Polarisation, und zwar wieder $\parallel Z$; bei richtiger Berücksichtigung der Linienintensitäten müßte der Wert abermals etwas höher liegen. Wood und Ellet finden gleichfalls etwa 30 Proz.

$$\mathfrak{E} \parallel Z, \tag{4}$$

$\mathfrak{H}$ in der $XZ$-Ebene unter 45° gegen $X$ und $Z$ geneigt; für die Beobachtung also wieder Transversaleffekt, so daß in den Resonanzstrahlungen Komponenten $\parallel \mathfrak{H}$ und $\perp \mathfrak{H}$ vorkommen können. Da aber für die Erregung $\mathfrak{E}$ unter 45° gegen $\mathfrak{H}$ steht, dürften die beiden Fälle (2) $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$ und (3) $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ im Mittel gleich häufig eintreten, und so muß in der Emission die Polarisation verschwinden, was auch den Versuchsresultaten entspricht.

$$\mathfrak{E} \parallel Y, \tag{5}$$

$\mathfrak{H}$ in beliebiger Richtung in der $XZ$-Ebene, also $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$; longitudinaler oder transversaler Effekt für die Erregung, transversaler Effekt für die Beobachtung. Es müssen geradeso wie unter (3) bei der Absorption immer die Übergänge 1, 2, 5 und 6 stattfinden, da auch für den longitudinalen Effekt die in der $ZY$-Ebene zirkularen Komponenten durch den linearen Vektor $\mathfrak{E} \parallel Y$ angeregt werden; und die Emission muß ebenfalls wie nach den Überlegungen unter (3) senkrecht zu $\mathfrak{H}$ partiell polarisiert sein, so daß sich also die Vorzugs-

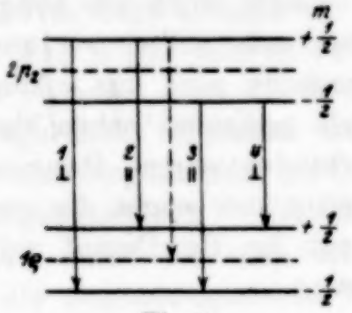



Fig. 3.

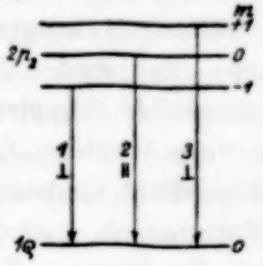



Fig. 4.

richtung der Polarisation in der Resonanzstrahlung stetig von $Z$ bis $X$ dreht, wenn die Richtung des Magnetfeldes von $X$ nach $Z$ gedreht wird — in voller Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Das Zeemanschema der Linie $D_1$ ist von dem der Linie $D_2$ wesentlich verschieden, wie aus Fig. 3 ersichtlich — gegenüber dem bei $D_2$ vorliegenden Sextett handelt es sich hier nur um ein Quartett, welches dadurch zustande kommt, daß ebenso wie $1\,S$ auch die Bahn $2\,p_2$ nur in zwei Teilbahnen $m = \pm \frac{1}{2}$ aufspaltet. Wie immer die Art der Erregung beschaffen sein mag — ob dabei nur die Übergänge 1 und 4 oder 2 und 3 vorkommen —, stets werden die beiden erregten Bahnen im gleichen Verhältnis besetzt, und das emittierte Resonanzlicht ist somit immer vollkommen depolarisiert. Daher muß, wie eben bereits bemerkt, der von $D_1$ stammende Beitrag stets noch weiter depolarisierend auf die Gesamtresonanzstrahlung wirken.

Gerade umgekehrt kann beim Hg (Fig. 4), für das die Grundbahn $1\,S$ auch im Magnetfeld einfach bleibt ($m = 0$) und dessen

Resonanzlinie einen bis auf die Linienabstände normalen Zeemaneffekt aufweist, das Leuchtelektron, wenn es durch Absorption von Licht, dessen $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$ schwingt, auf dem Wege 2 nach der Bahn $2p_2(0)$ gelangt ist, ganz ausschließlich auf dem gleichen Wege nach $1S$ zurückkehren, die Resonanzstrahlung muß somit zu 100 Proz. polarisiert bleiben. Ebendasselbe gilt für die anderen Fälle (3) und (5), in denen für den Na-Dampf eine Polarisation von 33 Proz. errechnet wurde. Liegt insbesondere $\mathfrak{H}$ in Richtung der erregenden Strahlen („longitudinale Erregung"), so ergibt sich das überraschende Resultat, daß selbst bei ganz unpolarisierter Erregung die Resonanzstrahlung in allen Richtungen senkrecht zum Primärstrahl vollkommen linear polarisiert erscheinen muß. Dieser Effekt ist von Wood und Ellet noch nicht beobachtet worden[1]); dagegen fanden sie, wenn $\mathfrak{E} \parallel Z$ lag, für $\mathfrak{H} \parallel Z$ und $\mathfrak{H} \parallel Y$ einen Polarisationsgrad von 90 Proz., was einem Intensitätsverhältnis der beiden Lichtvektoren im Resonanzstrahl von 95 : 5 entspricht. Die geringe, tatsächlich noch vorhandene Lichtstärke der zweiten Komponente läßt sich — auch wenn alle anderen depolarisierenden Störungen ausgeschlossen sein sollten — unschwer dadurch erklären, daß weder das erregende noch das sekundäre Licht aus genau parallelen Strahlenbündeln bestanden haben kann, so daß also auch gewisse Strahlen $\parallel \mathfrak{H}$ vorhanden waren. Resonanzstrahlung im Longitudinaleffekt beobachtet, ergibt aber wegen der gegenläufigen zirkularen Polarisation natürlich auch im Hg-Dampf vollkommenes Verschwinden der linearen Polarisation.

Ganz unverständlich erscheint in der Arbeit von Wood und Ellet allein die Angabe, daß am Hg-Dampf selbst bei Abwesenheit jeden Magnetfeldes Polarisationsgrade bis zu 90 Proz. auftreten sollen, wenn $\mathfrak{E} \parallel Z$ schwingt. Jede Theorie, mag sie nun von klassischen oder quantenmäßigen Voraussetzungen ausgehen, kann in diesem Fall nur zu partieller Polarisation führen, sobald man den Atomen optische Anisotropie zuschreibt. Verfolgt man insbesondere die hier angestellten Überlegungen weiter, so muß auch, wenn kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, die magnetische Aufspaltung der Quantenbahnen in den Atomen erhalten bleiben, schon infolge der von den benachbarten Atomen herrührenden magnetischen Kräfte. Nur sind die Felder nach Größe und Richtung räumlich und zeitlich variabel, was aber nicht hindert, daß für jedes einzelne Atom in jedem bestimmten Zeitmoment ein ganz bestimmter magnetischer Zustand realisiert ist,

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Die Richtigkeit dieses Schlusses ist inzwischen an Na-Dampf bereits experimentell erwiesen worden.

der entweder einem der früher besprochenen Grenzfälle oder einem zwischen diesen liegenden Fall entspricht. Ist demnach im Primärstrahl $\mathfrak{E} \parallel Z$, so existieren einzelne Orientierungen von Atomen (entsprechend den Fällen 2 und 3), für die auch die Resonanzstrahlung $\parallel Z$ polarisiert bleibt, andere [etwa (1) und (4)], in denen sie vollkommen depolarisiert erscheint, dagegen existiert keine Möglichkeit für eine Polarisation $\parallel Y$; so müssen all diese Einzelfälle superponiert einen Überschuß des Vektors $\parallel Z$ ergeben, d. h. partielle Polarisation, die aber nach einer Überschlagsrechnung unter keiner Bedingung mehr als 50 Proz. betragen kann. Ist dagegen $\mathfrak{E} \parallel Y$, so erhält man zwar auch hier wieder für bestimmte magnetische Orientierungen [Fall (5)] lineare Polarisation des Resonanzlichtes (Beobachtungsrichtung nach wie vor $\parallel Y$ angenommen), jetzt aber kommen Vektoren $\parallel X$ genau ebenso häufig und intensiv vor wie solche $\parallel Z$, und so wird die Gesamtresonanzstrahlung vollkommen depolarisiert.

Dieser letzte Schluß stimmt wieder ganz mit der Erfahrung überein, und so liegt es nahe zu vermuten, daß der unter gewissen Umständen von Wood und Ellet gefundene unerwartet hohe Polarisationsgrad vielleicht doch durch ein nicht vollständig kompensiertes äußeres Magnetfeld verursacht wurde. Theoretisch genügen ja beliebig schwache Magnetfelder zur Orientierung der Atome entsprechend der Richtungsquantelung — Gerlach und Schütz[1]) haben z. B. derartige Effekte schon bei etwa 0,1 Gauß nachweisen können —, und so mögen die magneto-optischen Wirkungen zu viel empfindlicherem Nachweis für das Vorhandensein von Magnetfeldern dienen als Probespulen und die sonstigen üblichen Methoden. Im übrigen haben Wood und Ellet auch am Na-Dampf im magnetfeldfreien Raum durchaus nicht analoge Resultate erhalten wie am Hg — das wäre für $\mathfrak{E} \parallel Z$ 30 Proz. Polarisation, sondern nur etwa 5 Proz. Bezeichnenderweise ist aber überhaupt Na-Dampf für schwache Felder, also auch etwaige nicht voll kompensierte Restfelder weit weniger empfindlich als Hg-Dampf: um die magneto-optische Höchstwirkung zu erzielen, bedurfte es unter den Bedingungen, wie sie bei den Versuchen von Wood und Ellet herrschten, für diesen Felder von der Größenordnung 1 Gauß, für jenen über 100 Gauß. Nun finden Gerlach und Schütz bei Untersuchung der magnetischen Rotation im Absorptionsspektrum des Na-Dampfes, daß die Mindestfeldstärke, bei der eine Wirkung des äußeren Magnetfeldes anfängt, nachweisbar zu sein, mit zunehmendem Druck stark wächst: bei einem Dampfdruck

[1]) Naturwissenschaften **11**, 638, 1923.

von $10^{-2}$ mm genügen schon Felder von wenigen Zehnteln Gauß, bei $7 \cdot 10^{-2}$ mm ist unter 1,2 Gauß kein Effekt zu erkennen; Zusatz von $H_2$ oder $N_2$ wirken, wenn schon weniger stark, im gleichen Sinne — offenbar weil die molekularen ungeordneten Felder das äußere Feld mehr oder weniger kompensieren. Für die Beobachtung der Resonanzstrahlung bedarf es höherer Dampfdrucke als für die Absorptionsmessungen, und die Menge des beigemischten $H_2$ wächst gleichzeitig, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, noch beträchtlicher.

So dürfte, während der quantitative Unterschied der maximalen Polarisationsgrade bei Na einerseits, Hg andererseits durch die verschiedenen Typen ihrer anomalen Zeemaneffekte zu erklären ist, die ungleiche Feldstärke, bei der diese Polarisation in beiden Fällen erreicht wird, von der Verschiedenheit in der Größe der Störungen herrühren, die durch die lokalen Magnetfelder benachbarter Moleküle verursacht werden. Ob auch noch eine reine Temperaturabhängigkeit neben dieser Druckabhängigkeit besteht, darüber könnten erst besondere Untersuchungen entscheiden.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, März 1924.

# Neuer Universal-Funkenapparat.

Von **Carl Leiss**, Berlin-Steglitz.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1924.)

Beim Arbeiten mit Funkenspektren ist es häufig erwünscht, Funken von verschiedenen Elementen oder Metallen in rascher Folge hintereinander zur Spaltbeleuchtung zu benutzen. Die bisherigen Funkenapparate nehmen hierauf nicht Rücksicht. Und ersetzt man die in den Funkenapparat eingespannten Elektroden durch ein anderes Paar, dann steht der Funke meist nicht mehr genau konaxial zum Kollimator des Spektralapparates.

Auf Anregung und nach Vorschlägen von St. v. d. Lingen entstand deshalb die nachstehend kurz beschriebene Konstruktion, die gestattete, acht verschiedene Elektrodenpaare in raschester Folge gegeneinander zu wechseln.

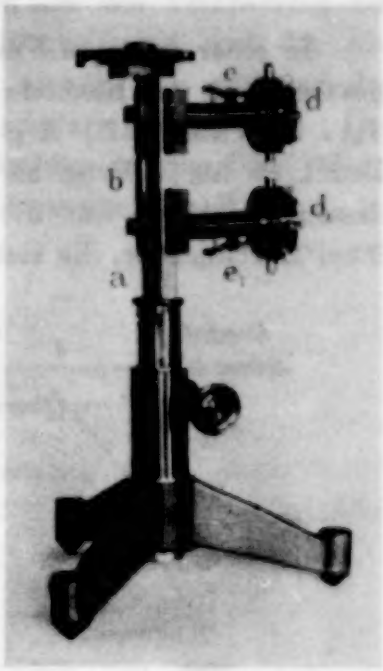



Fig. 1.

Auf einer durch Zahn und Trieb vertikal verstellbaren Säule ist der prismatische Schlitten $a$ befestigt. Auf diesem werden durch eine Schraube $b$ mit 1 mm Steigung zwei Schlitten $c$ und $c_1$ bewegt, so daß sich beim Drehen der Schraube die Schlitten gleichmäßig voneinander oder zueinander bewegen. Die Schraube hat oben eine in 20 Teile geteilte Scheibe, so daß ein Intervall einer jeweiligen Differenz der Elektrodenabstände von 0,1 mm entspricht. — Die beiden Elektrodenhalter sind isoliert an den Schlitten $c$ und $c_1$ befestigt und bestehen aus zwei Revolverscheiben, in deren Rand die Elektroden eingesetzt und durch je ein Schräubchen festgeklemmt werden. Will man ein anderes Elektrodenpaar gebrauchen, dann hat man nur jede Revolverscheibe $d$ und $d_1$ um den entsprechenden Betrag zu drehen. Die richtige Gegenüberstellung der Elektroden wird durch je einen federnden Einschnappzahn $e$ und $e_1$ markiert. — An jedem der die Revolverscheiben tragenden Arm befindet sich eine Polklemme.

# Die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung. (Nachtrag.)

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1924.)

**Eine ebene, auf Zimmertemperatur befindliche Quecksilberkathode nimmt insgesamt im Mittel bei Wasserstoff 80 Proz., bei Stickstoff und Wasserdampf rund 85 Proz. der Kathodenfallenergie auf.**

In einer früheren Veröffentlichung habe ich gezeigt, daß von der gesamten an der Kathode einer Glimmentladung verfügbaren Energie $V_k \cdot i$ in Wasserstoff, Argon oder Stickstoff je nach Stromstärke und Druck 30 bis 70 Proz. an die Kathode selbst abgegeben werden. Bei diesen Versuchen war die Kathode entweder eine Graphitkugel von 3 cm Durchmesser, die sich auf Rotglut befand, so daß ein erhebliches

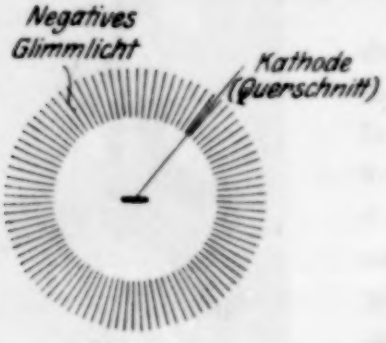



Fig. 1a.

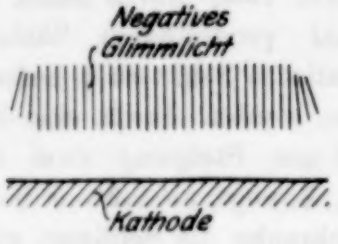



Fig. 1b.

Temperaturgefälle von ihr in den Gasraum hinein bestand, oder ein schmales Band aus Platinfolie, so daß die Verhältnisse der Fig. 1a vorlagen und die Kathode von der primär im Dunkelraum in Wärme verwandelten Energie sekundär durch Leitung nur einen geringen Bruchteil aufnahm. Für viele Zwecke ist es jedoch erwünscht, die Energieaufnahme einer ebenen, auf Zimmertemperatur gehaltenen Kathode größerer Ausdehnung zu ermitteln, bei der die Glimmentladung gemäß Fig. 1b erfolgt. Hierzu wurde eine zylindrische Glasschale von 10 cm Durchmesser und 5 cm Höhe bis zum Rande mit 5015 g Hg gefüllt, darüber ein Drahtkreuz als Anode angeordnet und ein Thermometer, das hundertstel Grade zu schätzen gestattete, in das Hg getaucht. Das das Hg enthaltende Gefäß stand wärmeisoliert auf einem

zweiten umgestülpten Glasgefäß. Das Ganze befand sich unter einem größeren Rezipienten. Der Kathodenfall wurde durch Senken des Drahtkreuzes bis in das Glimmlicht mittels eines drehbaren Schliffes gemessen. Infolge ihrer großen Masse erwärmte sich die Kathode bei den Versuchen nur wenige Grade über Zimmertemperatur. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß nach Einfüllen des Gases von gewünschtem Druck und nachdem der ganze Apparat hinreichend die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, zur Zeit Null eine bestimmte Stromstärke der Glimmentladung eingeschaltet und konstant gehalten wurde. In Intervallen von genau einer Minute wurden sodann die Angaben des Thermometers abgelesen. Vor und nach der Messung wurde $V_k$ bestimmt. Wenn die Temperatur des Hg bis auf 30° C gestiegen war, wurde ausgeschaltet und die Abkühlungskurve des Systems aufgenommen, um für die während der Erwärmung stattfindende Wärmeabgabe korrigieren zu können. Der Wärmegehalt $q$ des Hg einschließlich des Gefäßes betrug 721,5 Wattsekunden. Als Beispiel sei folgende Messungsreihe angeführt:

Tabelle 1.

Wasserstoff $p = 3{,}31$ mm; $V_k = 337$ V; $i = 50$ mA.

| $t$ Min | $\vartheta$ °C | $\frac{d\vartheta}{dt}$ | Korrektur für Abkühlung | $\frac{d\vartheta}{dt}$ korrigiert |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 20,80 | | | |
| 0,5 | 20,80 | 0,0 | — | — |
| 1,0 | 20,94 | 0,14 | — | — |
| 2 | 21,65 | 0,71 | — | — |
| 3 | 22,57 | 0,92 | — | — |
| 4 | 23,60 | 1,03 | 0,025 | 1,06 |
| 5 | 24,61 | 1,01 | 0,035 | 1,05 |
| 6 | 25,67 | 1,08 | 0,050 | 1,13 |
| 7 | 26,70 | 1,03 | 0,080 | 1,11 |
| 8 | 27,68 | 0,98 | 0,10 | 1,08 |
| 9 | 28,63 | 0,95 | 0,14 | 1,09 |
| 10 | 29,61 | 0,98 | 0,19 | 1,17 |
| 11 | 30,53 | 0,92 | 0,25 | 1,17 |
| | | | | Mittel 1,11 |
| 12 | 31,30 | | | |
| 13 | 31,43 | — | | |
| 14 | 31,36 | — | | |

Hieraus berechnet sich folgendes: $V_k \cdot i = 16{,}85$ Watt ergibt bei dem Wärmeinhalt $q$ eine Erwärmung von 1,40° C in der Minute. Gemessen sind 1,11° C, also werden 79,2 Proz. der gesamten Kathodenfallenergie an die Kathode abgegeben.

Die Ergebnisse der auf diese Weise ausgeführten Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

| | $i$ mA | $V_k$ Volt | $p$ mm | Energieabgabe an die Kathode in Prozenten der Gesamtenergie $V_k \cdot i$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 6,67 | 420 | 1,70 | (anomaler Fall) 79,1 |
| | 50 | 337 | 3,31 | 79,2 |
| | 50 | 368 | 3,45 | 83,3 |
| | 100 | 368 | 6,55 | 78,3 |
| | | | | Mittel: 80,0 |
| $N_2$ | 50 | 279 | 1,93 | 83,7 |
| | 50 | 269 | 3,80 | 85,3 |
| | 50 | 269 | 7,50 | 83,9 |
| | | | | Mittel: 84,3 |
| $H_2O$ | 50 | 442 | 1,83 | 84,8 |
| | 50 | 442 | 5,03 | 85,7 |
| | | | | Mittel: 85,3 |

Hiernach nimmt also eine ebene auf Zimmertemperatur befindliche Quecksilberkathode insgesamt im Mittel bei Wasserstoff 80 Proz., bei Stickstoff und Wasserdampf rund 85 Proz. der Kathodenfallenergie $V_k \cdot i$ auf. Welcher Bruchteil dieser Energie unmittelbar durch die Kationen zur Kathode transportiert wird und welcher sekundär durch Leitung zu ihr gelangt, läßt sich durch die Versuche nicht entscheiden.

---

## Berichtigung

zu der Arbeit: Das spektrale Emissionsvermögen und der Schmelzpunkt des Wolframs, von A. G. Worthing.

In Band 22, Seite 13, letzte Textzeile ist das Wort „nicht" zu streichen. Der Satz heißt also: „Alles in Allem können wir schließen, daß das spektrale Emissionsvermögen mit steigender Temperatur merklich abnimmt."

# Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens [1]).

Von **M. Polanyi, E. Schiebold, K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem und Berlin-Neubabelsberg.

(Eingegangen am 15. November 1923.)

**Die oben genannte röntgenographische Methode hat in letzter Zeit eine gewisse Verbreitung erlangt und wird auch in der Literatur mehrfach erörtert. Da die historischen Darstellungen dabei nicht unwesentlich auseinandergehen, wollen wir hier den Standpunkt angeben, zu dem uns die Durchsicht des gesamten verfügbaren Materials geführt hat.**

Die ersten photographischen Aufnahmen des vollständigen Beugungsbildes, welches bei Einstrahlung eines Linienspektrums während der kontinuierlichen Drehung des Kristalles entsteht, wurden gelegentlich röntgenspektroskopischer Versuche von de Broglie [2]) erhalten; E. Wagner [3]) hat das Auftreten schräger Spektren als störenden Begleitumstand aufgefaßt und seine Beseitigung mit experimentellen Mitteln versucht. Die Ausnutzung zur Kristallstrukturbestimmung geschah erstmalig durch H. Seemann [4]), der durch Einstrahlung eines monochromatischen, stark konvergenten Primärstrahlbündels auf den feststehenden Kristall „vollständige Spektraldiagramme“ bei Steinsalz, Rohrzucker und Kaliumplatincyanür erhielt und die Möglichkeit erörterte, die auftretenden „Nebenspektren“ zur Kristallanalyse zu verwerten. Über eine praktische Verwendung seiner Methode ist uns nichts bekannt. Unabhängig hiervon gab E. Schiebold [5]) im gleichen Jahr ein Verfahren zur Kristallstrukturbestimmung unter Verwendung der Nebenspektren an, das eine Kombination von Lauediagramm und Drehspektrogramm darstellt.

---

[1]) In letzter Zeit hat K. Becker (ZS. f. Phys. **17**, 352, 1923) Andeutungen darüber gemacht, daß die in den Arbeiten von M. Polanyi und K. Weissenberg gegebene historische Darstellung, namentlich in bezug auf die Arbeiten von E. Schiebold, falsch sei. Demgegenüber stellen wir gemeinsam fest, daß die von Polanyi und Weissenberg seinerzeit (ZS. f. Phys. **10**, 44, 1922) gegebene Schilderung der Publikationslage (die übrigens im Einvernehmen mit Herrn Schiebold erfolgte) vollkommen korrekt ist.

[2]) M. de Broglie, C. R. **157**, 924 u. 1413; **158**, 177, Fig. 1, 1913.

[3]) E. Wagner, Ann. d. Phys. **46**, 868, 1915.

[4]) H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 55 u. 169, 1919.

[5]) E. Schiebold in F. Rinne, Einführung in die kristallograph. Formenlehre usw., 3. Aufl., S. 198—200. Leipzig 1919.

Im Jahre 1919 und 1920 ist diese Methode im Leipziger Institut weiter entwickelt und in einer Reihe von Dissertationen angewendet worden[1]). Die fertigen Manuskripte wurden im Herbst 1920 der Sächsischen Akademie der Wissenschaften durch Herrn Geh. Rat Prof. Dr. F. Rinne vorgelegt. Die Dissertationen enthalten folgende Hinweise auf die Methodik. „Zur weiteren Bestimmung der Raumgruppe sollen nun die Nebenspektren herangezogen werden. Ihre Identifizierung geschah mit Benutzung bisher noch nicht veröffentlichten Materials von E. Schiebold folgendermaßen: es wurden die bei Drehung um die *a*- bzw. *c*-Achse möglichen Flächen in bestimmter Zonenfolge aufgestellt und ihre Koordinaten berechnet. Als Kontrolle diente der Vergleich der gemessenen und berechneten Röntgenperioden." (Diss. Kulazsewski) ferner: „Auf der photographischen Platte sind außer dem »Hauptspektrum«, das die Schliffläche des Präparates liefert, noch »Nebenspektren« von anderen Strukturebenen vorhanden. Diese beschreiben bei der Drehung Kurven vierter Ordnung, deren Tangenten im Nullpunkt, Einstichpunkt des Primärstrahles mit dem Zuge des Hauptspektrums den Winkel $D$ bilden. Die geraden Verbindungslinien der einzelnen Spektrallinien und des Hauptspektrums mit dem Nullpunkt schließen einen Winkel $\varphi$ ein, der für kleine Entfernungen und kleine Winkelwerte praktisch kaum von $D$ abweicht. Zonenkurven sind ebenfalls vierter Ordnung. Sie können aber als gerade Linien parallel und senkrecht zum Hauptspektralzug angesehen werden, sie dienen nur zum Ordnen der Flächen und erfahren keine rechnerische Auswertung." (Diss. Berndt.) Die Einsicht in das oben erwähnte unveröffentlichte Material ergab folgendes[2]):

Unter „Zonenkurven parallel zum Hauptspektralzug" sind Hyperbeln[3]) auf der photographischen Platte gemeint, die Interferenzpunkte umfassen, deren Index in bezug auf die Drehachse konstant ist. (Später von Polanyi und Weissenberg Schichtlinien genannt.) Dazu treten bei Pendeln des Kristalls um kleine Winkel vertikale bzw. schräg zu den Schichtlinien verlaufende Kurven auf, die kristallographischen Zonen entsprechen (in den Dissertationen als „Zonenkurven senkrecht zum Hauptspektralzug" bezeichnet).

Die Interferenzpunkte lassen sich dann in einfacher Weise auf ein Indizesschema beziehen, das die möglichen Netzebenen als Punkte

[1]) Ch. Berndt, Die Raumgruppen des Olivins; H. Espig, Röntgenuntersuchungen am Karborund; Ch. Kulaszewski, Kristallstruktur des Turmalins; M. Mechling, Kristallstruktur des Kobaltglanzes.

[2]) Für die freundliche Überlassung der Institutsakten sind wir Herrn Geh. Rat Prof. Dr. F. Rinne zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

[3]) In der Dissertation irrtümlich als Kurven vierter Ordnung bezeichnet.

in einer graphischen Darstellung wiedergibt. Bei der mathematischen Formulierung wurden u. a. Ausdrücke benutzt, die sich auf die allgemeine Form zurückführen lassen

$$\sin\vartheta = \frac{D_{hkl}}{T_{uvw}}\,(hu + kv + lw) \qquad (1)$$

[$T_{uvw}$ Identitätsperiode in Richtung der Drehachse, $D_{hkl}$ Netzebenenstand der reflektierenden Ebenen, $(hkl)$ deren Indizes, $[uvw]$ das Zonensymbol der Drehachse und $\vartheta$ der Neigungswinkel der Ebene $(hkl)$ zur Äquatorebene (Horizontalebene)], welche Herrn Schiebold bereits bekannt war. Nach Feststellung der Indizes mit Hilfe des Indizesschemas und Vergleich zwischen beobachtetem $d$-Wert und $\vartheta$-Winkel mit der Rechnung wurde die Strukturbestimmung unter Verwendung der Niggli schen Kriterien in der bekannten Weise durchgeführt.

In den 1921 gedruckten Auszügen der Dissertationen [1]) sind nur die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen niedergelegt, nähere Angaben über die Methode fehlen. Herr Schiebold hat über diese im Frühjahr 1921 am Mineralogentag vorgetragen [2]).

Zu gleicher Zeit erschien die erste Arbeit von M. Polanyi [3]). Letzterer zeigte, daß das Beugungsbild natürlich gewachsener Fasern prinzipiell mit einem Drehkristalldiagramm übereinstimmt und gibt (unter Anwendung auf die Zellulose) die einfachste Form der Schichtlinienbeziehung an, welche nachfolgend mit K. Weissenberg [4]) in folgender, allgemeiner Form aufgestellt und als Strukturbestimmungsmethode ausgearbeitet worden ist.

Die Interferenzstrahlen eines rotierenden Kristalls liegen auf Kegelmänteln, die mit der Drehachse koaxial sind und deren Öffnungswinkel $\mu_1$, $\mu_2 - \mu_n$ mit der Identitätsperiode $a$ in Richtung der Drehachse nach der Gleichung

$$\frac{n\lambda}{a} = \cos\mu_n + \cos\beta \qquad (2)$$

($n$ Ordnungszahl des Kegels, $\beta$ Winkel zwischen Strahl und Drehachse, $\lambda$ Wellenlänge, $a$ Identitätsabstand in Richtung der Drehachse) zusammenhängen. Diese Formel gestattet ohne Kenntnis der Indizierung der einzelnen Diagrammpunkte, lediglich durch Vermessung

[1]) Röntgenograph. Feinbaustud., Abh. d. Sächs. Akad. d. Wiss. 1921.

[2]) Eine erstmalige Publikation der Methode erfolgte erst im Jahre 1922 in vorläufiger Form (ZS. f. Phys. **9**, 2, 180, 1922) und eingehender bei Rinne, Kristallograph. Formenlehre, 4. u. 5. Aufl., S. 237—242, 1922 u. ZS. f. Kristallograph. **57**, 579, 1923.

[3]) Die Naturw. **9**, 337, 1921; ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921.

[4]) ZS. f. Phys. **9**, 123, 1922.

der Kegelöffnungswinkel die Identitätsperiode in Richtung der Drehachse zu bestimmen. Die Messung der Identitätsperioden in Richtung der Kristallachsen gibt die Kantenlänge des Elementarkörpers.

Die Drehkristallmethode ist also zuerst von E. Schiebold in den erwähnten Dissertationen zu Strukturbestimmungen verwendet worden. Dabei hat er bereits die Konstanz des Schichtlinienindex benutzt, die unabhängig davon von Polanyi mitgeteilt wurde. Von letzterem stammt auch die Errechnung von Identitätsabständen aus dem Schichtlinienabstand, was im allgemeinen von ihm gemeinsam mit Weissenberg ausgearbeitet wurde.

# Versuch einer quantenhaften Deutung der Dispersion.

Von **K. F. Herzfeld** in München.

Mit einer Figur. (Eingegangen am 21. Februar 1924.)

Im Kampf zwischen der Wellentheorie und der „Lichtquantentheorie" der Strahlung waren für letztere die Interferenz- und die Dispersionserscheinungen die größte Schwierigkeit. Anknüpfend an die Deutung der Interferenz durch G. Wentzel wird hier zu zeigen versucht, wie die Dispersionstheorie zu formulieren ist, wenn das Licht aus fliegenden Quanten besteht. Man muß dann annehmen, daß auch „nichtpassende" Quanten vom Atom festgehalten werden können, wenn auch nur für Zeiten $\sim \frac{1}{\nu}$, und dann entweder wieder nach vorn ausgesandt oder nach der Seite gestreut werden. Es lassen sich Wahrscheinlichkeitsansätze geben, die mit den Dispersionsformeln im Einklang sind. Zum Schluß wird das Energiegleichgewicht zwischen Materie und Strahlung erörtert.

Das Problem, den Durchgang des Lichtes durch durchsichtige Medien vom Standpunkt der Nadelstrahlung[1]) zu verstehen, läßt sich in die Behandlung zweier Fragen spalten.

Als erstes ist die Frage zu beantworten, warum die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in materiellen Körpern eine andere ist als im freien Raum und wie diese Tatsache mit der Absorption verknüpft ist.

Die zweite Aufgabe besteht darin, daraus die Brechung, allgemeiner den Strahlengang, zu erklären, mit anderen Worten in der quantentheoretischen Deutung des Huyghensschen Prinzips. Diese Aufgabe ist aber in diesem speziellen Fall nicht verschieden von der allgemeinen, welche die quantentheoretische Deutung der Interferenz stellt. Sobald diese gelöst ist[2]), ist damit auch die Brechung usw. erklärt.

Es bleibt daher hier nur die Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in ponderabler Materie übrig. Wir wollen zuerst eine formal von der üblichen abweichende Darstellung der klassischen Dispersionstheorie geben[3]), die deren physikalischen Kern klar hervortreten läßt.

---

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 133, 1905; Phys. ZS. **10**, 185, 1909; **18**, 181, 1917; J. Stark, Phys. ZS. **10**, 579, 902, 1909; **11**, 24, 1910.

[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924.

[3]) Siehe L. Natanson, Phil. Mag. **38**, 269, 1919.

## I. Die klassische Dispersionstheorie.

1. **Fortpflanzung der Phase.** Nach der klassischen Theorie ist die einzige Möglichkeit, durch die irgend ein materielles Gebilde (z. B. ein Planckscher linearer Oszillator) eine elektrische Welle beeinflussen kann, die, daß es eine Sekundärwelle erzeugt, deren Feld sich über das Feld der Primärwelle lagert. Die Reflexion an einem Spiegel erfolgt z. B. so, daß die Resonatoren des Spiegels ins Mitschwingen kommen und die dabei nach vorn emittierte Sekundärwelle die reflektierte Welle bildet, die nach rückwärts emittierte die Primärwelle im Spiegel gerade vernichtet.

Wenn wir in das Feld einer ebenen Welle einen einzelnen Resonator bringen, so sendet er natürlich nicht eine ebene, sondern eine Kugelwelle aus, d. h. wir haben Zerstreuung, keine Reflexion oder verlangsamte Fortpflanzung der Primärwelle. Um eine solche zu erhalten, müssen wir uns im einfachsten Falle eine mit Resonatoren bedeckte Ebene (z. B. die $xy$-Ebene) vorstellen, so daß all die sekundären Kugelwellen durch Interferenz nach dem Huyghensschen Prinzip eine ebene Sekundärwelle ergeben. Es mögen nun $\mathfrak{N}'$ Resonatoren auf der Flächeneinheit der Fläche liegen, und zwar so weit voneinander, daß man von gegenseitiger Beeinflussung absehen kann. Auf sie falle, aus der $-z$-Richtung kommend, eine ebene elektrische Welle

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_{0x}\, e^{i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}.$$

Die Bewegungsgleichung des einzelnen Resonators sei in der Voigtschen Bezeichnungsweise

$$m\ddot{\xi} + m\nu'\dot{\xi} + m\nu_0^2\xi = e\mathfrak{E}, \tag{1}$$

wo $\nu_0$ die Frequenz der Eigenschwingung, $m\nu'$ die Dämpfung mißt. Die komplexe Lösung lautet bekanntlich:

$$\xi = \frac{e\mathfrak{E}_{0x}}{m}\,\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu'}\,e^{i\nu t} \tag{2}$$

und bedeutet eine Schwingung von der Amplitude

$$\frac{e\mathfrak{E}_0}{m}\,\frac{1}{\sqrt{(\nu_0^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu'^2}}$$

und einem Phasenwinkel $\chi$ $[e^{i(\nu t+\chi)}]$

$$\cos\chi = \frac{\nu_0^2-\nu^2}{\sqrt{(\nu_0^2-\nu^2)^2+\nu'^2\nu^2}} \qquad \sin\chi = -\frac{\nu\nu'}{\sqrt{(\nu_0^2-\nu^2)^2+\nu'^2\nu^2}},$$

d. h. für Schwingungszahlen $\nu$ kleiner als die Eigenfrequenz einen Winkel zwischen $0 (\nu = 0)$ und $-\frac{\pi}{2} (\nu = \nu_0)$, für $\nu$ größer als $\nu_0$ einen Winkel zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und $-\pi$. Diese Schwingung erzeugt nun eine ebene Sekundärwelle

$$E = -\frac{2\pi e \mathfrak{N}'}{c} \xi \, \imath \nu \, e^{-\imath \nu \frac{s}{c}}, \tag{3}$$

die demnach die Formel hat

$$E = -\frac{2\pi e^2 \mathfrak{N}'}{mc} \frac{\imath \nu}{\nu_0^2 - \nu^2 + \imath \nu \nu'} \mathfrak{E}_x. \tag{4}$$

Ihre Amplitude ist

$$\frac{2\pi e^2 \mathfrak{N}'}{mc} \frac{\nu}{\sqrt{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2}} \mathfrak{E}_{0x},$$

der Winkel, um den die Phase voreilt, ist gegeben durch

$$\psi = \chi - \frac{\pi}{2}.$$

Die resultierende Welle kann man sich nun am anschaulichsten graphisch nach der in der Elektrotechnik üblichen Methode der „rotierenden Vektordiagramme“ darstellen. Wenn alle Größen von der Form Konst. $e^{\imath \nu t}$ sind, so zeichnet man eine z. B. horizontal als Vektor in einer Länge auf, die dem Betrag der Amplitude entspricht. Größen, die einen Phasenwinkel $\psi$ gegen die erstgenannte haben, werden als Vektoren unter diesem Winkel gegen sie geneigt aufgezeichnet und vektoriell addiert. Die Vektorsumme stellt dann nach Größe und Phasenwinkel die resultierende Größe dar (um dies einzusehen, denke man sich die Ebene als komplexe Zahlenebene).

Führen wir dies durch, indem wir $\mathfrak{E}$ nach rechts auftragen, dann bemerken wir folgendes: Der Vektor der Sekundärwelle $E$ geht stets nach links $\left(-\frac{\pi}{2} > \psi > -\frac{3\pi}{2} \text{ oder } \frac{3\pi}{2} > \psi > \frac{\pi}{2}\right)$; die Amplitude der resultierenden Welle ist stets kleiner als die der primären [Absorption][1]), am kleinsten für $\psi = -\pi$, d. h. $\chi = -\frac{\pi}{2}$, $\nu = \nu_0$, wo die Phase der primären und sekundären Wellen entgegengesetzt ist. Für $\nu < \nu_0$ ist $\chi$ zwischen 0 und $-\frac{\pi}{2}$, also $\psi$ zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und $-\pi$, die

[1]) Siehe S. 345 oben.

resultierende Welle bleibt hinter der primären um einen Winkel $2\pi\Delta\varphi$ zurück.

Im einzelnen sieht man, wenn man an unserer Zeichnung den Verlauf bei steigender Schwingungszahl verfolgt, sehr schön den Gang des Brechungsindex. Zuerst nimmt mit steigender Schwingungszahl $\psi$ langsam von $-\frac{\pi}{2}$ gegen $-\pi$ ab, d. h. der Vektor der Sekundärwelle dreht sich aus der vertikal nach unten gehenden Richtung nach links (von 1 nach 2), zugleich wächst seine Länge. Damit wächst auch die Phasenverschiebung $2\pi\Delta\varphi$ der resultierenden Welle zu immer größeren negativen Werten, d. h. ihr Vektor bleibt hinter dem der primären immer mehr zurück (normale Dispersion). Sobald sich aber $\psi$ dem Wert $-\pi$ nähert, d. h. der Vektor der Sekundärwelle

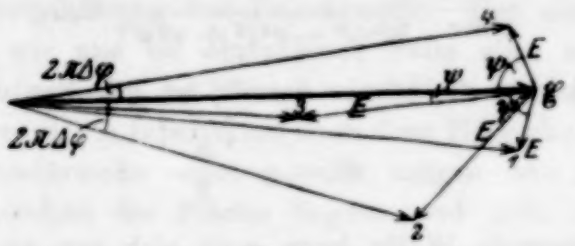



Fig. 1.

sehr weit nach links gedreht ist (3) oder die Phasen von primärer und sekundärer Welle nahe entgegengesetzt sind, nimmt $\Delta\varphi$ mit weiter steigendem $\nu$ wieder ab (anormale Dispersion), bis bei $\nu = \nu_0$ die resultierende Welle dieselbe Richtung hat wie die primäre, $\Delta\varphi = 0$, $n = 1$ ist, wie es tatsächlich der Mitte des Absorptionsstreifens entspricht. Steigt die Frequenz über $\nu_0$ hinaus, so kommt der Vektor der Sekundärwelle in den oberen Quadranten $\left(\text{Punkt 4, zwischen } -\pi \text{ und } -\frac{3\pi}{2}\right.$ oder, was dasselbe ist, zwischen $\left.\frac{\pi}{2} \text{ und } \pi\right)$, $\Delta\varphi$ wird positiv, die resultierende Welle eilt der primären voraus, die Phasengeschwindigkeit wird größer als $c$, der Brechungsindex ist kleiner als 1.

Es sieht also so aus, als ob die Primärwelle, abgesehen von der Absorption, in der Schicht einen Phasensprung $2\pi\Delta\varphi$ nach rückwärts gemacht hätte, oder mit anderen Worten, als ob die Phase in der Schicht die Zeit $2\pi\frac{\Delta\varphi}{\nu}$ aufgehalten[1]) worden wäre. Die verringerte

[1]) Für Wasser ($n = 1{,}33$) und sichtbares Licht beträgt der Aufenthalt in einer Molekülschicht $\sim 10^{-18}$ sec.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phase kommt dadurch zustande, daß dieselbe in jeder Resonatorenschicht einen Sprung $2\pi\Delta\varphi$ zurück macht.

Die Amplitude der resultierenden Welle ist nicht größer als die der primären, wenn nur die Amplitude der Sekundärwelle nicht zu groß wird (in unserer Formel ist die betreffende Bedingung $\frac{2\pi e^2 \mathfrak{N}'}{mc} < 2\nu'$ ohnedies für die Entwickelbarkeit der Wurzeln vorausgesetzt). —

Daß sich unsere Überlegung mit den gewöhnlichen Dispersionsformeln deckt, sieht man folgendermaßen. In einem Körper von komplexem Brechungsindex $n$ pflanzt sich eine ebene Welle nach dem Gesetz fort:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 e^{i\nu\left(t-\frac{nz}{c}\right)} = \mathfrak{E}_0 e^{i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)-i\nu(n-1)\frac{z}{c}}.$$

Betrachten wir ein kurzes Stück $z$, so können wir entwickeln und erhalten

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0\left[1 - i\nu\frac{z}{c}(n-1)\right]e^{i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}.$$

Wir haben also neben der Primärwelle $\mathfrak{E}_0 e^{i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}$ eine in diesem Stück erzeugte Sekundärwelle

$$-\mathfrak{E}_0 i\nu\frac{z}{c}(n-1)e^{i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}.$$

Ist der Brechungsindex nahe 1, d. h. die Lagerung der Resonatoren genügend wenig dicht oder ihre Zahl $\mathfrak{N}$ in 1 cm³ genügend klein, so gilt (Voigt, l. c.)

$$n-1 = \frac{2\pi\mathfrak{N}e^2}{m(\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu')}, \tag{5}$$

also wird die Sekundärwelle

$$-\mathfrak{E}_0 i\nu\mathfrak{N}z\frac{2\pi e^2}{mc}\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu'}e^{i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}.$$

$\mathfrak{N}z$ ist die Zahl der Resonatoren, die in der betrachteten Schicht auf 1 cm² Querschnitt kommen, also im Falle unserer flächenhaften Schicht gleich unserem $\mathfrak{N}'$. Dann aber werden die letzten Formeln mit (4) identisch.

2. Fortpflanzung der Energie. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Energie ist im Gegensatz zur bisher besprochenen Fortpflanzung der Phase eine andere Größe maßgebend, die „Gruppen-

geschwindigkeit" $U$[1]). Wir definieren in Analogie zum gewöhnlichen Brechungsindex $n$ eine Größe

$$n' = \frac{c}{U}.$$

Sie ergibt sich nach der Definition der Gruppengeschwindigkeit zu

$$n' = n + \nu \frac{dn}{d\nu}. \tag{6}$$

Für das Gebiet, in welchem die bisher festgehaltene Annäherung $n - 1 < 1$ gilt, folgt

$$n' = 1 + \frac{2\pi e^2 \mathfrak{N}}{m} \frac{(\nu_0^2 + \nu^2)[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 - \nu'^2\nu^2]}{[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2\nu^2]^2}. \tag{7}$$

Diese Größe ist im Gegensatz zu $n$ immer größer als 1 — weil ja die Energiefortpflanzung höchstens mit der Geschwindigkeit $c$ erfolgen kann — mit Ausnahme der Absorptionslinie selbst, genauer des Gebietes, für das $\nu_0 - \nu < \nu' \frac{\nu}{\nu_0 + \nu}$. Aber in der unmittelbaren Umgebung der Absorptionslinie ist, wie die genauere Diskussion durch Sommerfeld und Brillouin[2]) gezeigt hat, die Geschwindigkeit der Energiefortpflanzung $U'$ gar nicht mehr durch (6) gegeben; $\frac{c}{U'}$ wird in der Mitte der Spektrallinie gleich 1 und steigt von hier nach beiden Seiten an. Für dieses Gebiet ist allerdings eine formelmäßige Darstellung nicht vorhanden, sondern nur eine zeichnerische; diese ist aber auch nur mit einer gewissen Willkür zu geben, da ein abgeschnittener Wellenzug bei der Fortpflanzung durch einen dispergierenden Körper nicht in einem bestimmten Augenblick mit voller Intensität einsetzt. Wir werden daher allgemein als Verhältnis Lichtgeschwindigkeit $c$ zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit im dispergierenden Medium ansetzen:

$$n' = 1 + \frac{2\pi e^2 \mathfrak{N}}{m} \frac{(\nu_0^2 + \nu^2)(\nu_0^2 - \nu^2)^2}{[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2\nu^2]^2}. \tag{8}$$

Weit ab von der Absorptionslinie stimmt das mit (7) praktisch vollständig überein, denn dort ist $\nu'^2\nu^2 \leqslant (\nu_0^2 - \nu^2)^2$, und innerhalb der Absorptionslinie zeigt es auch das geforderte Verhalten [Verschwinden

---

[1]) O. Reynolds, Nature 23. August 1877, Scient. Pap. I, S. 198; Lord Rayleigh, Nature **24**, 382, 1881; **25**, 52, 1881; A. Schuster, Nature **33**, 489, 1886.

[2]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **44**, 177, 1914; L. Brillouin, ebenda S. 203.

für $\nu_0 = \nu$ und beiderseits anfangs symmetrischer Anstieg von $n' - 1$][1]).

Wir können dann so wie bei der Phase formulieren, daß in einer Molekularschicht die Energie im Mittel die Zeit

$$\frac{2\pi e^2 \mathfrak{N}'}{mc} \frac{(\nu_0^2 + \nu^2)(\nu_0^2 - \nu^2)^2}{[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2]^2} \tag{9}$$

aufgehalten wird.

3. Streuung und Absorption. Nun ist noch über die Größe $\nu'$, die für die Absorption maßgebend ist, zu sprechen: Für das Zustandekommen dieser letzteren gibt es zwei Theorien. Nach der von Planck[2]) aufgestellten ist die Dämpfungskraft einfach durch den Strahlungswiderstand bedingt,

$$\nu' = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} \nu^2. \tag{10}$$

Dann gibt es keine „wahre Absorption", der gesamte Energieverlust der Primärstrahlung ist bedingt durch gestreute Strahlung. Die Interferenzformel ergibt, daß $\mathfrak{N}$ unregelmäßig angeordnete Moleküle $\mathfrak{N}$mal so viel streuen wie ein einzelnes, in Übereinstimmung mit der Formel für die zerstreute Energie

$$\frac{4\pi \mathfrak{N} e^2}{mc} \frac{\nu^2 \nu'}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2}. \tag{11}$$

Tatsächlich ergibt sich bei genügend verdünnten Gasen die verlangte Streuung[3]), und entsprechend ist die Breite der Spektrallinien allein bedingt durch den Dopplereffekt [die durch diesen erzeugte Verbreiterung ist groß gegen $\nu'$ nach (10)], so daß wirklich bei genügender Verdünnung keine wahre Absorption vorzuliegen scheint.

Aus der gemessenen Linienbreite kann man daher nur eine obere Grenze für $\nu'$ erschließen, die durchaus damit vereinbar ist, daß (10) wenigstens der Größenordnung ($10^8$ sec$^{-1}$) nach erfüllt ist. Setzt man dagegen ein fremdes Gas in genügender Dichte[4]) zu, so verschwindet die „Resonanzstrahlung", es tritt wahre Absorption ein (inwieweit auch die Streustrahlung außerhalb des Absorptionstreifens

---

[1]) Wenn man dieses Resultat der klassischen Theorie anzweifelt, so ist es überhaupt nicht möglich, weitere Schlüsse zu ziehen.

[2]) M. Planck, Berl. Ber. S. 470, 1902; S. 480, 1903; S. 740, 1904; S. 382, 1905.

[3]) W. Wood, Phys. ZS. **13**, 362, 1912; siehe auch den Bericht von G. Joos, Handb. d. Radiol. 6. Bd., Leipzig 1924.

[4]) W. Wood, l. c., Ch. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Ch. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, ebenda **71**, 204, 1923.

beeinflußt wird, scheint nicht geprüft), d. h. Übergang in kinetische Energie der stoßenden Moleküle. Das entspricht der Theorie von H. A. Lorentz[1]), nach welcher die Dämpfung bedingt ist durch die Molekülzusammenstöße und $\nu' = \frac{2}{\text{Zeit zwischen zwei Stößen}}$. Tatsächlich ergeben die Versuche auch die richtige Dichteabhängigkeit, aber zu große Absolutwerte.

## II. Die quantentheoretische Deutung.

1. Formulierung der Quantenhypothese. Nach der eben durchgeführten Darstellung der klassischen Theorie ist es klar, wie wir die Übersetzung in die Quantenausdrucksweise vornehmen müssen, wenn wir das Licht als einen Strom von gerichtet emittierten Lichtquanten auffassen.

G. Wentzel hat gezeigt, daß bei dieser Annahme sich genau so wie in der klassischen Theorie eine „Phase" angeben läßt, die den Verlauf der Interferenzen und die geometrischen Verhältnisse in formal genau der gleichen Weise beherrscht wie in der Wellentheorie; die Tatsache eines von 1 verschiedenen Brechungsindex bedeutet dann auch hier, daß die „quantentheoretische Phase" beim Durchgang durch eine Molekularschicht einen Phasensprung erleidet, nur wird es sich nicht wie bei der Welle um eine mit Sicherheit erfolgende jedesmalige Einwirkung handeln, sondern um einen durch Wahrscheinlichkeitsgesetze bestimmten Mittelwert.

Entsprechend muß die langsamere Energiefortpflanzung bedeuten[2]), daß die Quanten in den Atomen eine Zeitlang aufgehalten werden und so im Mittel langsamer fliegen als im Vakuum.

Die Zerstreuung endlich bedeutet, daß nicht alle Quanten nach der ursprünglichen Richtung weiterfliegen.

Nun kann nach der ursprünglichen Formulierung der Quantenhypothese ein Quant nur dann von einem Atom aufgenommen werden, wenn sein $\nu$ einer Eigenfrequenz $\nu_0$ gleich ist, d. h. seine Energie $\frac{h\nu}{2\pi}$ gerade gleich derjenigen $\frac{h\nu_0}{2\pi}$ ist, die nötig ist, um ein Elektron aus einer stationären Bahn (Energie $U^0$) in die andere $\left(\text{Energie } U^{(1)} = U^0 + \frac{h\nu_0}{2\pi}\right)$ zu heben.

[1]) H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam **6**, 506, 555, 1897—1898; Theory of Electrons (Leipzip 1909), S. 141.

[2]) Ähnliche Gedanken hat F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **101**, 414, 1922 angedeutet.

Das würde es aber unerklärlich lassen, wie die Verknüpfung von Absorption und Dispersion auch außerhalb der Absorptionslinien zu recht bestehen könnte. Wir müssen daher die Bohrschen Postulate etwas abändern und so formulieren: Die nach der üblichen Quantenvorschrift berechneten Bahnen sind die einzig stationären in dem Sinne, daß sie Lebensdauern von der Größenordnung $10^{-8}$ sec haben. Neben diesen sind auch noch Zwischenzustände möglich, die das Atom beim Auftreffen eines nichtpassenden Lichtquants annehmen kann; diese haben nur Lebensdauern von daneben verschwindender Größenordnung, bei sichtbarem Licht $\sim 10^{-15}$ sec.

2. Die klassischen Bestimmungsgrößen in der Ausdrucksweise der Quantentheorie. Wir wollen das bisher in Worten Ausgedrückte nun formelmäßig darstellen. Es sei eine Ebene mit $\mathfrak{N}'$ Atomen auf 1 cm² bedeckt, $\frac{n}{n'}$ solcher Ebenen kommen auf 1 cm, so daß $\mathfrak{N}$ wieder die Atomzahl in 1 cm³ bedeutet. Auf sie falle eine ebene Welle, d. h. ein Strom von parallel fliegenden Lichtquanten von der Energie $\frac{h\nu}{2\pi}$, und zwar $J$ Quanten pro Sekunde auf 1 cm², so daß die Lichtintensität $J\frac{h\nu}{2\pi}$ ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Quant in der Schicht von einem Atom aufgenommen werde, sei $q\mathfrak{N}'$, also die Zahl der Quanten, die pro Sekunde in 1 cm³ aufgenommen werden $\mathfrak{N}qJ$ (wenn $\mathfrak{N}.q < 1$). $q$ ist also eine Art „absorbierender Querschnitt“ der Atome, $\frac{1}{\mathfrak{N}q}$ eine Art freie Weglänge der Lichtquanten, rein formal definiert.

Von diesen aufgenommenen Quanten möge der Bruchteil $w_E$ in der ursprünglichen Richtung wieder emittiert, der Bruchteil $1 - w_E$ seitlich gestreut werden. Die mittlere Zeit zwischen Aufnahme und Emission sei für die nach vorn emittierten Quanten $\tau_E$, für die gestreuten $\tau_s$. Endlich bedeute $\Delta\varphi$ den quantentheoretischen Phasensprung, der für ein Lichtquant, das nach vorn emittiert wird, im Durchschnitt seinem Aufenthalt im Atom zugeordnet ist und der sich nach Wentzel aus den Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Atoms während dieser Zeit berechnet. Dann ist die durchschnittliche Phasenänderung, die die Lichtquanten beim Durchtritt durch eine Molekularschicht erleiden,

$$2\pi\mathfrak{N}'qw_E\Delta\varphi,$$

also auf 1 cm Weg der Unterschied gegen das Vakuum

$$2\pi\mathfrak{N}qw_E\Delta\varphi = \frac{(n-1)}{c}\nu. \qquad (12)$$

Entsprechend ist die Verzögerung in einer Molekularschicht im Durchschnitt für den Strahl

$$\mathfrak{N}' q w_E \tau_E,$$

also auf 1 cm Weg

$$\mathfrak{N} q w_E \tau_E = \frac{n' - 1}{c}. \tag{13}$$

Dividiert man (12) durch (13), so findet man

$$2\pi \Delta\varphi = \frac{n-1}{n'-1} \nu \tau_E. \tag{14}$$

Der Bruchteil $\mathfrak{N} S$ der gestreuten Energie ist

$$S = \mathfrak{N} q (1 - w_E). \tag{15}$$

Einsetzen der Werte (5) (reeller Teil von $n-1$), (8), (11) in (13), (14), (15) ergibt

$$q w_E \tau_E = \frac{2\pi e^2}{mc} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}} \frac{(\nu_0^2 + \nu^2)(\nu_0^2 - \nu^2)^2}{[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2]^2} \tag{13'}$$

$$\Delta\varphi = \frac{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2}{(\nu_0^2 + \nu^2)(\nu_0^2 - \nu^2)} \frac{\nu}{2\pi} \tau_E. \tag{14'}$$

Der gestreute Bruchteil der Energie pro Atom ist

$$S = q(1 - w_E) = \frac{4\pi e^2}{mc} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}} \frac{\nu^2 \nu'}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2}. \tag{15'}$$

$\tilde{\mathfrak{N}}$, die in der klassischen Theorie auftretende Zahl der Resonatoren oder Elektronen, ist im allgemeinen nicht gleich der Zahl der Atome. Der Bruch $\frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}}$ wird empirisch ermittelt, welchem Umstand Reiche und Ladenburg[1]) durch Einführung von „Ersatzoszillatoren“ Rechnung getragen haben.

Die Größen $\nu$ und $\nu_0$ sind vom quantentheoretischen Standpunkt bloß als Abkürzungen für den Bruch $2\pi \frac{\text{Energie des Quants}}{h}$ anzusehen.

3. Allgemeine Charakteristik der auftretenden Größen. Um Schlüsse auf die Art der Wahrscheinlichkeitsgesetze ziehen zu können, die die Verteilung der festgehaltenen Quanten zwischen Emission in der ursprünglichen Richtung und Streuung regeln, stellen wir zusammen, was wir qualitativ über die Verweilzeiten wissen.

I. Streustrahlung. 1. Außerhalb der Spektrallinie muß die Verweilzeit $\tau_s$ der gestreuten Quanten sehr klein sein, um die Zustände als nicht stationär betrachten zu können.

---

[1]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Naturwissenschaften **11**, 584, 1923.

2. Innerhalb der Spektrallinie muß nach den bekannten Versuchen von W. Wien[1]) die Verweilzeit von der Größenordnung $10^{-8}$ sec, also $\sim \frac{1}{\nu'}$ sein, wenn auch die nach (10) klassisch geforderte Abhängigkeit von der Frequenz nicht zu stimmen scheint.

Wir fassen also, der klassischen Theorie folgend und im Gegensatz zu Ladenburg-Reiche, den Vorgang innerhalb und außerhalb der Spektrallinie als prinzipiell zusammengehörig auf.

II. Nach vorn emittierte Quanten: Der Betrag des Phasensprunges $|\Delta\varphi|$ kann prinzipiell nicht größer sein als 1, das legt nach Formel (14′) der Aufenthaltszeit $\tau_E$ obere Grenzen auf.

1. Außerhalb der Spektrallinie muß nach (14′) sein

$$\frac{\nu}{2\pi}\tau_E < 1,$$

also

$$\tau_E < \frac{2\pi}{\nu}.$$

Diese Bedingung reicht zugleich hin, um die entsprechenden Zustände als verschwindend kurzdauernd gegen die stationären von der Lebensdauer $10^{-8}$ sec ansehen zu dürfen.

2. Innerhalb der Spektrallinie: Da in (14′) $\nu_0^2 - \nu^2$ im Nenner steht, muß $\tau_E$ für $\nu = \nu_0$ mindestens in erster Ordnung verschwinden. Betrachtet man Formel (13′), nach welcher dort $q\, w_E \tau_E$ in zweiter Ordnung verschwindet, so folgt, da $q$ endlich bleiben muß [denn die Streustrahlung (15′) bleibt endlich], daß nur zwei Möglichkeiten bestehen[2]):

a) $\tau_E$ und $w_E$ verschwinden beide in erster Ordnung,

b) $\tau_E$ verschwindet in zweiter Ordnung, $w_E$ bleibt endlich.

Was können wir aus diesen Ergebnissen nun über die Wahrscheinlichkeitsgesetze schließen?

Durch das gleichzeitige Bestehen von $I_2$ und $II_2$ (in der Spektrallinie $\tau_s$ groß, $\tau_E = 0$) ist ein Ansatz analog dem Gesetz des dualen Zerfalls in der Radioaktivität (radioaktive Verzweigung) ausgeschlossen, da bei diesem Gesetz für beide Zerfallsmöglichkeiten die gleiche Lebensdauer resultiert. Will man andererseits nicht annehmen, daß für die nach vorn emittierten und die gestreuten Quanten vollständig

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **60**, 597, 1919; **66**, 229, 1921.

[2]) Auch wenn man von der speziellen Form von (15′) ganz absieht und nur den qualitativen Verlauf im Auge behält, folgt daraus, daß $n-1$ sein Zeichen wechselt und geradlinig durch die Abszissenachse durchgeht, $n'-1$ sein Zeichen nicht wechselt und die Abszissenachse berührt, daß $w_E$ höchstens in erster, $\tau_E$ also mindestens in erster Ordnung verschwindet.

unabhängige Gesetze gelten, was darauf hinauskäme, daß ein Quant vom Moment des Festgehaltenwerdens an schon prädestiniert ist, ob es gestreut oder nach vorn emittiert werden soll, so ist von den beiden zuletzt erwähnten Möglichkeiten die mit b) bezeichnete nicht durchführbar, denn sie würde erfordern, daß das Verhältnis der Zahl der nach vorn emittierten zur Zahl der gestreuten Quanten endlich bleibt, während die Lebensdauer des ersteren von zweiter Ordnung verschwindet und die der letzteren endlich ist.

Dagegen gestattet der Fall a) eine wahrscheinlichkeitstheoretische Deutung, denn hier verschwindet die Zahl der nach vorn emittierten Quanten ebenso wie ihre Lebensdauer für $\nu = \nu_0$ in erster Ordnung, während für die gestreuten Quanten beide Größen endlich bleiben. Man wird dann folgenden Ansatz machen: die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom sein festgehaltenes Quantum im Zeitintervall $dt$ abgibt, ist $\beta dt$, wir haben das Gesetz des radioaktiven Zerfalls. Je kürzer das eben abgegebene Quant im Atom sich aufgehalten hat, desto wahrscheinlicher ist es, daß es in der ursprünglichen Richtung weitergeht, und zwar ist der Bruchteil derjenigen Atome, die dies tun, $e^{-\gamma t}$, während der Bruchteil $1 - e^{-\gamma t}$ gestreut wird; hier bedeutet $t$ die Zeit, die zwischen der Aufnahme und Wiederabgabe des Quants durch das Atom verfließt, $1/\gamma$ mißt sozusagen das Gedächtnis des Atoms oder Quants für die Auftreffrichtung.

4. Durchführung des Wahrscheinlichkeitsansatzes und Berechnung der Lebensdauer. Wenn in der Zeit $\Delta t$ bei stationären Verhältnissen $\Re q J \Delta t$ Quanten aufgenommen und ebensoviel abgegeben werden, dann stammt der Bruchteil

$$e^{-\beta t}\beta dt$$

der abgegebenen aus dem Zeitintervall $dt$, das um $t$ zurückliegt. Von dieser Gruppe wird der Bruchteil $e^{-\gamma t}$ nach vorn emittiert, der Bruchteil $1 - e^{-\gamma t}$ gestreut.

Die Gesamtzahl der in dem Zeitintervall $\Delta t$ in 1 cm³ gestreuten Quanten ist also

$$\Re q J \Delta t \int_0^\infty e^{-\beta t}(1 - e^{-\gamma t})\beta dt = \Re q J \Delta t \left(1 - \frac{\beta}{\beta+\gamma}\right) = \Re q J \Delta t \frac{\gamma}{\beta+\gamma};$$

also folgt nach (15)

$$q(1 - w_E) = q\frac{\gamma}{\beta+\gamma}. \qquad (15'')$$

Die mittlere Aufenthaltsdauer der gestreuten Quanten ist

$$\tau_s = \frac{\int_0^\infty t e^{-\beta t}(1-e^{-\gamma t})\,\beta\,dt}{\int_0^\infty e^{-\beta t}(1-e^{-\gamma t})\,\beta\,dt} = \frac{\frac{1}{\beta}\left(1-\frac{\beta^2}{(\beta+\gamma)^2}\right)}{1-\frac{\beta}{\beta+\gamma}} = \frac{1}{\beta}\left(1+\frac{\beta}{\beta+\gamma}\right). \quad (16)$$

Die Zahl der nach vorn emittierten Quanten ergibt sich nach (15″) zu

$$q\,w_E = q\,\frac{\beta}{\beta+\gamma}, \quad (17)$$

ihre mittlere Aufenthaltszeit

$$\tau_E = \frac{\int_0^\infty t e^{-\beta t} e^{-\gamma t}\,\beta\,dt}{\int_0^\infty e^{-\beta t} e^{-\gamma t}\,\beta\,dt} = \frac{1}{\beta+\gamma}, \quad (18)$$

also wird die für die Verzögerung maßgebende Größe (13′)

$$q\,w_E\tau_E = q\,\frac{\beta}{(\beta+\gamma)^2}. \quad (13'')$$

Aus den allgemeinen Schlüssen, die wir in 3. gezogen haben, folgt nun, daß wir in der Eigenfrequenz $\tau_E = 0$, also $\beta+\gamma$ unendlich, und zwar in erster Ordnung wählen müssen. Da nach (15″) $\frac{\gamma}{\gamma+\beta}$ nicht verschwinden darf (da die Streuung endlich bleibt), so muß das Unendlichwerden von $\beta+\gamma$ durch $\gamma$ bewirkt werden. Für kleine $\nu$ soll ferner $\frac{1}{\tau_E} = \beta+\gamma \sim \nu$ werden. Wir setzen nun, um (14′) zu genügen:

$$\frac{1}{\tau_E} = \beta+\gamma = \nu\,\frac{(\nu_0^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu'^2}{(\nu_0^2+\nu^2)\,|\nu_0^2-\nu^2|}\,\frac{1}{f}, \quad (19)$$

welcher Ansatz alle Bedingungen erfüllt, wenn $f$ eine dimensionslose Funktion von $\nu$ ist, die für große $\nu$ wegen (24) nicht sehr klein sein darf, andererseits nie größer als $2\pi$ werden darf, da nach (14′)

$$\Delta\varphi = +\frac{f}{2\pi} \quad (15'')$$

wird, je nach dem Vorzeichen von $\nu_0^2-\nu^2$ [1]).

Division von (13′) durch (15′) und Einsetzen des Wertes von $w_E$ aus (17) liefert

$$\frac{w_E}{1-w_E}\tau_E = \frac{\beta}{\gamma(\beta+\gamma)} = \frac{(\nu_0^2+\nu^2)\,|\nu_0^2-\nu^2|}{(\nu_0^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu'^2}\cdot\frac{1}{2\nu^2\nu'}.$$

[1]) Dieses Springen der Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ von $+\frac{f}{2\pi}$ auf $-\frac{f}{2\pi}$ beim Durchgang von $\nu$ durch $\nu_0$ entspricht der Forderung von Wentzel, daß für $\nu=\nu_0$ der unmechanische Übergang mit einer Phasenänderung $\Delta u_k = 0$ erfolgt, l. c.

Hieraus kann man in Verbindung mit (19) $\beta$ berechnen und findet

$$\beta = \frac{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2}{\nu_0^2 - \nu^2 + \nu\nu' 2f} \frac{\nu}{\nu_0^2 + \nu^2} \frac{1}{f}. \tag{20}$$

D. h.: die mittlere Zerfallszeit ist für $\nu \lesssim \nu_0$ $\frac{1}{\beta} \sim \frac{f}{\nu}$, für $|\nu_0 - \nu| < \nu'$ (in der Spektrallinie) $\frac{4f^2}{\nu'}$.

Ferner ist die Größe $\gamma$, deren Reziprokes ein Maß für die Kohärenz (Emission nach vorn) ist

$$\gamma = \frac{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2}{\nu_0^2 - \nu^2 + 2f\nu\nu'} \frac{2\nu^2\nu'}{(\nu_0^2 + \nu^2)\,|\nu_0^2 - \nu^2|}. \tag{21}$$

Ihre Größenordnung ist für $\nu < \nu_0$ $\gamma \sim 2\frac{\nu^2\nu'}{\nu_0^2}$ (d. h. die entsprechende Zeit ist von der Ordnung $10^{-8}\frac{\nu_0^2}{\nu^2}$), für $\nu > \nu_0$ $\gamma \sim 2\nu'$, in der Spektrallinie $\gamma = \frac{\nu'^2}{4} \frac{1}{|\nu_0 - \nu|} \frac{1}{f}$.

Die Aufenthaltsdauer der gestreuten Quanten wird:

$$\tau_s = 2\frac{\nu_0^2 + \nu^2}{\nu} f \frac{|\nu_0^2 - \nu^2| + \nu\nu' f}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2}, \tag{22}$$

d. h. für $\nu \lesssim \nu_0$ $\tau_s \sim \frac{2f}{\nu}$, für $|\nu_0 - \nu| < \nu'$ $\tau_s \sim \frac{4f^2}{\nu'}$.

Für die Größe $q$, den „mittleren absorbierenden Querschnitt" eines Atoms, findet man

$$q = \frac{2\pi e^2}{mc} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}} \frac{\nu}{f} \frac{|\nu_0^2 - \nu^2| + 2\nu\nu' f}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2}, \tag{23}$$

d. h. für die Eigenfrequenz $q = \frac{\pi e^2}{mc} \frac{4}{\nu'} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}}$ bzw.[1]) mit (10) $q = \frac{3}{2\pi} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}}$ [Wellenlänge]$^2$, also im allgemeinen einen wesentlich größeren Ausdruck als den Atomquerschnitt. Weit weg von der Eigenfrequenz ergibt sich

$$q = \frac{2\pi e^2}{mc} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}} \frac{\nu}{|\nu_0^2 - \nu^2| f} = 2{,}814 \cdot 10^{-13}\,(\text{Wellenlänge}) \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}} \frac{1}{f} \cdot \frac{\nu^2}{|\nu_0^2 - \nu^2|}, \tag{24}$$

dieser Ausdruck ist kleiner als der Atomquerschnitt.

Wir haben bisher stets nur von einer einzigen Eigenschwingung gesprochen. Wenn man deren mehrere hat, so ist bei unserer Annäherung stets über alle zu summieren. Das kann nur so zu deuten

[1]) Siehe auch L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924.

sein, daß ein Atom mit verschiedener Wahrscheinlichkeit $q^{(0)}$ entweder mit seiner Eigenfrequenz $\nu_0^{(1)}$ oder mit der Eigenfrequenz $\nu_0^{(2)}$ usw. anspricht.

Die gegenseitige Einwirkung der Atome, wie sie erstens in dem Auftreten von $n^2-1=(n+1)(n-1)$ sich äußert [wofür wir $2(n-1)$ schreiben], ferner weiter im Auftreten der Lorentzschen Kraft, die an Stelle des eben genannten Ausdruck $3\frac{n^2-1}{n^2+2}$ treten läßt, können wir vorderhand noch gar nicht behandeln, sondern müssen uns auf verdünnte Gase beschränken. Ebensowenig können wir von der Art Rechenschaft geben, wie die Druckverbreiterung zustande kommt. Unsere Formeln allerdings bleiben formal richtig, wenn man $\nu'$ statt es mit (10) zu identifizieren, gleich der Zahl der Zusammenstöße [1]) mal einem Faktor von der Dimension einer reinen Zahl und der Größe 20 bis 50 setzt [2]) [genauer gleich der Summe aus dieser Größe und dem Ausdruck (10), der aber dagegen verschwindet]. Man kann dann auch verstehen, daß $\gamma$, die Schnelligkeit des „Vergessens", proportional dieser Zahl der Zusammenstöße wird (21), aber die Art zu erklären, wie $\nu'$ sonst noch in die Formel eingeht, ist mir nicht gelungen.

5. Energiefragen. Man könnte gegen die ganze Auffassung der Dispersion einwenden, daß durch die festgehaltenen Quanten aller möglichen $\nu$-Werte die spezifische Wärme der Körper vermehrt wird und so in Widerspruch zu den gut begründeten Formeln der Quantenstatistik kommt. Das ist aber nicht so, diejenigen Quanten, die wieder nach vorn emittiert werden, werden nicht zur Körper-, sondern zur Strahlungsenergie gerechnet, denn nach Planck [3]) beträgt die Strahlungsdichte $\varrho=\frac{\mathfrak{K}}{q}$, wo $q$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist. Identifizieren wir diese mit der Energiefortpflanzungsgeschwindigkeit, so wird der Überschuß $\frac{\mathfrak{K}}{q}-\frac{\mathfrak{K}}{c}=\mathfrak{K}\frac{n'-1}{c}$ gerade gleich der Energie der Quanten, die später emittiert werden. Die Quanten aber, die später zerstreut werden, ergeben gerade diejenige mittlere Energie, die quantenstatistisch zum Niveau

$$U^{(0)}=U^0+\frac{h\nu_0}{2\pi}$$

[1]) Siehe z. B. H. A. Lorentz, Theory of Electrons (Leipzig 1909), S. 141.
[2]) Ch. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
[3]) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. 1. Aufl. (Leipzig 1906), S. 22.

gehört; nach der bisherigen Rechnung (z. B. Reiche-Ladenburg), welche die Zerstreuung außerhalb der Spektrallinie und die Absorption in derselben streng trennt, wird diese Energie von den Quanten $\frac{h\nu_0}{2\pi}$ allein geliefert. Nach der Theorie der Wärmestrahlung sind diese aber in unendlich kleiner Zahl da, so daß man eine Mitwirkung von unmittelbar benachbarten Frequenzen doch in Betracht ziehen muß. Bei unserer Rechnung erstreckt sich diese Mitwirkung über das ganze Spektrum, aber nur die Linienbreite wirkt merkbar mit, und zwar sowohl wegen des Verhaltens von $\tau_s$ als auch wegen des Verhaltens von $q$. Es trägt nämlich zur Gesamtenergie des Niveaus $U^{(1)}$ das Intervall $d\nu$ folgenden Anteil bei:

$$\frac{p^0 e^{-\frac{U^0}{kT}}}{\Sigma p^{(i)} e^{-\frac{U^{(i)}}{kT}}} \frac{h\nu}{2\pi} Jq\,(1-w_E)\,\tau_s$$

$$= \varrho\, d\nu \frac{p^0 e^{-\frac{U^0}{kT}}}{\Sigma p^{(i)} e^{-\frac{U^{(i)}}{kT}}} \frac{8\pi e^2}{m} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}} f \frac{(\nu_0^2+\nu^2)\nu\nu'}{[(\nu_0^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu'^2]^2} \cdot [|\nu_0^2-\nu^2|+\nu\nu' f]. \quad (25)$$

Hier ist für $\frac{h\nu}{2\pi} J$ der Wert im Strahlungsgleichgewicht $c\varrho\, d\nu$ ($\varrho$ Strahlungsdichte) gesetzt, der Bruch

$$\frac{p^0 e^{-\frac{U^0}{kT}}}{\Sigma p^{(i)} e^{-\frac{U^{(i)}}{kT}}} = \frac{1}{1+\sum_{i>0} \frac{p^{(i)}}{p^0} e^{-\frac{U^{(i)}-U^0}{kT}}}$$

gibt an, welcher Bruchteil der Moleküle in dem zur betreffenden Linie gehörigen Grundzustand ist und hat auch zu den Formeln für $n-1$, $n'-1$ und die Streuung zu treten. Für genügend tiefe Temperatur $kT < U^{(i)} - U^0$ ist er genügend genau 1.

Zur Gesamtenergie, die man durch Integration über alle $\nu$ findet, liefert praktisch nur die unmittelbare Umgebung von $\nu_0$ einen Beitrag. Führt man die Rechnung ganz so aus, wie es Planck tut[1]), so erhält man als Energie des Niveaus[2]) $U^{(1)}$

$$\frac{8\pi e^2}{m\nu'} \frac{\tilde{\mathfrak{N}}}{\mathfrak{N}} f\left(1+\frac{\pi}{2} f\right) \varrho(\nu_0) \frac{p^0 e^{-\frac{U_0}{kT}}}{\Sigma p^{(i)} e^{-\frac{U^{(i)}}{kT}}}. \quad (26)$$

[1]) Planck, l. c., S. 123.

[2]) Genau genommen liefern die kleinen $\nu$ auch noch einen Beitrag genau wie bei der klassischen Rechnung, den aber auch Planck vernachlässigt und der gegen $kT$ verschwindet.

Hier ist für $f$ und $\varrho$ ihr Wert für $\nu = \nu_0$ zu setzen. Nimmt man für $\varrho(\nu_0)$ das Wiensche Strahlungsgesetz $\varrho = \frac{h\nu^3}{2\pi^3 c^3} e^{-\frac{h\nu}{2\pi kT}}$ als gültig an, berücksichtigt $\frac{h\nu_0}{2\pi} = U^{(1)} - U^{(0)}$ und setzt ferner in Verallgemeinerung von (10)

$$\nu' = \frac{2}{3}\frac{e^2}{mc^3}\nu^2\Phi(\nu), \tag{10'}$$

wobei $\Phi$ dimensionslos und jedenfalls für $\nu = \nu_0$ von der Größenordnung 1 ist, so wird die mittlere Energie von $U^{(1)}$

$$\frac{12}{\pi}\frac{\tilde{\Re}}{\Re}\frac{f}{\Phi}\left(1+\frac{\pi}{2}f\right)\frac{h\nu_0}{2\pi}\frac{p^0 e^{-\frac{U^{(1)}}{kT}}}{\Sigma p^{(i)} e^{-\frac{U^{(i)}}{kT}}}. \tag{27}$$

Damit das thermische Gleichgewicht erhalten bleibt, nach dem dieser Wert

$$\frac{h\nu_0}{2\pi}\frac{p^{(1)} e^{-\frac{U^{(1)}}{kT}}}{\Sigma p^{(i)} e^{-\frac{U^{(i)}}{kT}}}$$

sein muß, muß gelten

$$p^0\,\frac{12}{\pi}\frac{\tilde{\Re}}{\Re}\frac{f}{\Phi}\left\{1+\frac{\pi}{2}f\right\} = p^{(1)}. \tag{28}$$

Will man statt des Wienschen das Plancksche Strahlungsgesetz benutzen, bei dem die Dichte im Verhältnis $\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu_0}{2\pi kT}}}:1$ größer ist, und doch zum gleichen Energiewert gelangen, dann muß man den Ausdruck (26) mit $1-e^{-\frac{h\nu}{2\pi kT}}$ multiplizieren, ganz analog, wie dies Einstein[1]) bei ähnlichen Überlegungen macht. Man kann das in dreierlei Weise deuten: entweder man setzt den Faktor zu 1 $\nu'$, d.h. zu $\Phi^{-1}$. Dann bedeutet dies, daß die Größe $\nu'$ sich so verhält wie bei Einstein die Zerfallswahrscheinlichkeit, bei welcher zum spontanen Zerfall ein zur Strahlungsdichte proportionaler Zerfall tritt, so daß das Verhältnis des gesamten zum spontanen Zerfall gerade durch den Faktor $\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{2\pi kT}}}$ gegeben ist.

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.

Wenn wir diese Zuordnung zu $\nu'$ machen, so hat das zwei Vorteile: erstens wird $n$ und $n'$ außerhalb des Absorptionsstreifens nicht geändert, denn die Größe von $\nu'$ hat praktisch dort keinen Einfluß; das steht im Einklang mit der Erfahrung, daß der Brechungsindex von der Lichtstärke unabhängig ist. (Die zerstreute Strahlung, in der $\nu'$ als Faktor auftritt, müßte dagegen bei hoher Lichtstärke relativ größer sein). Zweitens tritt das formal in genaue Analogie zur Vermehrung des $\nu'$ durch die Stöße der Gasmoleküle ($I_s$).

Der Nachteil dieser Annahme besteht darin, daß $\nu'$ in unserer Theorie im allgemeinen keine Zerfallswahrscheinlichkeit ist, und es sich physikalisch gar nicht übersehen läßt, was dieser Ansatz bedeutet, also dieselbe Schwierigkeit, die wir bei der Druckverbreiterung hatten.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, $1 - e^{-\frac{h\nu}{2\pi kT}}$ als Faktor nicht erst dem integrierten Ausdruck (26), sondern schon jedem elementaren Bestandteil (25) zuzuordnen, was darauf hinauskommt, nun in strenger Analogie mit Einstein allgemein ihn der Lebensdauer $\tau_s$ zuzuordnen. Das würde infolge des ganzen Baues der Gleichungen bedeuten, daß sowohl die Zerfallswahrscheinlichkeit $\beta$ als auch die Geschwindigkeit des Vergessens $\gamma$ durch die auffallende Strahlung genau wie bei Einstein um den Faktor $\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{2\pi kT}}}$ vermehrt werden, was zur Folge hätte, daß die Streuung streng proportional der Intensität des auffallenden Lichtes ist, der Brechungsindex aber davon abhängt, allerdings erst bei so hohen Intensitäten (Strahlungstemperaturen), daß die Abweichungen des Wienschen vom Planckschen Gesetz merklich wird. Die bekannten Versuche von Lippich [1]) und Ebert [2]) sind in viel zu engen Grenzen angestellt, um hier etwas erkennen zu lassen. Endlich wäre eine Zuordnung zu $q$ möglich, die Brechungsindex und Streustrahlung ändern würde.

Haben wir nicht nur eine Spektrallinie, sondern mehrere, so können wir $\nu_0$ durch einen unteren Index, der das Anfangsniveau, und einen oberen, der das Endniveau bezeichnet, charakterisieren, und dieselben beiden Indize kommen dann in allen der Linie zugeordneten Größen ($\mathfrak{N}$, $\Phi$, $f$) vor. Zur Energie eines Niveaus tragen dann alle Linien bei, in denen das betreffende Niveau Endniveau ist, d. h. die seine Nummer als oberen Index tragen, und in (28) tritt die Summe über alle diese Größen links auf.

---

[1]) F. Lippich, Wien. Ber. **77**, 352, 1875.
[2]) H. Ebert, Wied. Ann. **32**, 337, 1887.

Mit diesen Überlegungen scheinen mir die Bedenken, die Smekal[1]) gegen die Möglichkeit erhoben hat, mit ruhenden Molekülen für die Dispersion auszukommen, gehoben und das Energiegleichgewicht zwischen Materie und Strahlung gesichert.

6. Bisherige Quantentheorien der Dispersion. Zuerst haben Debye[2]) und Sommerfeld[3]) die Dispersion mit quantentheoretischen Überlegungen verbunden, indem sie die letzteren nur zur Bestimmung des ungestörten Modells benutzten, im übrigen aber die Beeinflussung des Atoms durch die ankommende Welle und die Rückwirkung dieser Störung auf die Welle, d. h. die Sekundärwelle, klassisch berechneten. Während das erstere berechtigt erscheint[4]), führt das letztere zu Widersprüchen, was sich schon darin äußert, daß dann in der Dispersionsformel die mechanischen Eigenschwingungen um die stationäre Bahn, nicht die Absorptionslinien auftreten. Füchtbauer[5]) hat die Größe $\mathfrak{N}/\nu'$ den Übergangswahrscheinlichkeiten aus einer stationären Bahn in die andere proportional gesetzt und Ladenburg[6]) hat Überlegungen angestellt, die sich unseren Schlüssen im letzten Paragraphen nähern. Ladenburg und Reiche[7]), sowie Darwin[8]) gehen von der Annahme aus, daß die getroffenen Atome sekundäre Kugelwellen aussenden, die mit der primären ganz wie in der klassischen Theorie zusammenwirken, wobei letzterer die Dispersionsformel außerhalb des Absorptionsstreifens ableiten kann. Endlich hat Smekal[9]) unter Aufgabe des Standpunktes der Kugelwelle einen Zusammenhang zwischen der von Compton aufgefundenen abnormalen Streuung der Röntgenstrahlen und der optischen Streuung und damit der Dispersion angedeutet.

## Zusammenfassung.

Die Erscheinungen, die bei der Fortpflanzung des Lichtes durch dispergierende Medien auftreten, lassen sich auch für diskrete Lichtquanten statt kontinuierlicher Wellen deuten, wenn man annimmt, daß Atome auch solche Quanten, die der Bohrschen Frequenz-

[1]) A. Smekal, Naturwissenschaften **11**, 411, 873, 1923.
[2]) P. Debye, Münch. Ber. 1915, S. 1.
[3]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **58**, 497, 1917.
[4]) J. M. Burgers, Het Atoommodell van Rutherford-Bohr, Diss. Leiden, 1918, S. 215 f.
[5]) Ch. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920.
[6]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1920.
[7]) R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 586, 1923.
[8]) C. G. Darwin, Proc. Nat. Acad. Washington 25, 1923.
[9]) A. Smekal, l. c.

bedingung widersprechen, festhalten können und sie nach kurzer Zeit entweder wieder in der ursprünglichen Richtung emittieren oder auch nach der Seite streuen. Die Festhaltung der wieder nach vorn emittierten Quanten bedingt die verzögerte Energiefortpflanzung, die Modifikation der Bewegung der beteiligten Elektronen nach Wentzel die geänderte Phasenfortpflanzung. Für die Aufenthaltszeiten ergibt sich bei solchen Quanten, die der Bohrschen Frequenzbedingung widersprechen, die Größenordnung $1/\nu$, für solche, die ihr entsprechen, $\sim 10^{-8}$ Sekunden.

Es wird noch gezeigt, daß das Energiegleichgewicht zwischen Strahlung und Materie gewahrt ist.

München, Institut für theor. Physik d. Univers., Februar 1924.

# Über die akustische Beobachtung und galvanometrische Registrierung von Elementarstrahlen und Einzelionen.

Von **H. Greinacher** in Zürich.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1924.)

Es werden $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Partikel bzw. Impulse sowie Photoionen mit Hilfe der Geigerschen Methode der empfindlichen Spitzen und von Elektronenröhren hörbar gemacht. Zwei verschiedene Schaltungen werden beschrieben und in ihrer Wirkungsweise näher untersucht. Schließlich folgen noch photographische Registrierungen, indem an Stelle des Telephons ein Galvanometer gesetzt wird.

## I. Die akustische Beobachtung.

**Einleitung.** Um Elementarstrahlen ($\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Strahlen) zu registrieren, hat man bisher ausschließlich deren Ionisierungsvermögen benutzt. Der Ionisierungseffekt eines Einzelstrahls ist allerdings so geringfügig, daß er nur mittels eines äußerst empfindlichen Instruments noch nachgewiesen werden kann[1]). Allein er läßt sich, wie zuerst Rutherford und Geiger[2]) gezeigt haben, leicht so verstärken, daß die Registrierung mühelos mit mäßig empfindlichen Instrumenten ausgeführt werden kann. Besonders einfach und elegant gestaltete sich die Methode aber, als Geiger[3]) die Anwendung der „empfindlichen" Spitzen brachte. Zahlreich sind bereits die Arbeiten, bei welchen je nach dem Zweck und Geschmack bald die erste[4]), bald die zweite Methode[5]) Verwendung fand.

Von besonderem Interesse war es daher auch, als es Kovarik[6]) gelang, eine weitere Verstärkung des Ionisierungseffekts durch Ver-

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **18**, 480, 1029, 1912.

[2]) E. Rutherford und H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908; Phys. ZS. **10**, 1, 1909.

[3]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; Phys. ZS. **14**, 1129, 1913.

[4]) W. Duane, Le Radium **7**, 196, 1910; C. R. **151**, 228, 1910. M. Curie, Le Radium **8**, 354, 1911. H. Geiger und E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **24**, 618, 1912. V. F. Hess und R. W. Lawson, Wien. Ber. **125**, Heft 7, 1916. R. W. Lawson und V. F. Hess, Wien. Ber. **127**, Heft 3 und 4, 1918.

[5]) A. F. Kovarik und L. W. McKeehan, Phys. ZS. **15**, 434, 1914; Phys. Rev. **6**, 426, 1915; **8**, 574, 1916. L. Myssowsky und K. Nesturch, Ann. d. Phys. **43**, 461, 1914. H. Geiger, Ann. d. Phys. **44**, 813, 1914. J. Chadwick, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 383, 1914. J. E. Shrader, Phys. Rev. **6**, 292, 1915; **19**, 422, 1922. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **2**, 257, 1920.

[6]) A. F. Kovarik, Phys. Rev. **13**, 153, 272, 1919; **14**, 179, 1919; **19**, 433, 1922; Proc. Nat. Acad. **6**, 105, 1920. Siehe auch die nach Abfassung vorliegender Arbeit erschienene Publikation von W. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 281, 1924.

wendung von Elektronenröhren zu erzielen, so daß nun die Elementarstrahlen mittels eines empfindlichen Relais registriert werden konnten. Setzt man an Stelle des Relais ein Telephon, so kann man, wie es schon Kovarik erwähnt, die Impulse auch durch Knalle hörbar machen. Indessen weist die Kovariksche Anordnung noch einige Komplikationen auf, die einer leichten Einführung der neuen Methode entgegenstehen. Es dürfte daher von Interesse sein, eine einfache Anordnung kennenzulernen, welche die Elementarstrahlen bequem, selbst für einen größeren Hörerkreis, hörbar macht. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese akustische Methode sowohl für die Bearbeitung gewisser Probleme (Feststellung der Gleichzeitigkeit von Elementarereignissen, Beobachtung höherer Elementarfrequenzen, die der gewöhnlichen Registrierung nicht mehr zugänglich sind usw.) als auch für Demonstrationsversuche von Bedeutung sein kann. Die folgende Arbeit beschäftigt sich daher eingehender mit der Methodik und der Ausführung von solchen Versuchen. Im zweiten Teil wird dann auch noch die galvanometrische Registrierung der Elementarstrahlen behandelt. Die sich hieran anknüpfende Frage der Beseitigung von Wechselstromstörungen wurde hingegen bei ihrer prinzipiellen Bedeutung zum Gegenstand einer besonderen Arbeit gemacht.

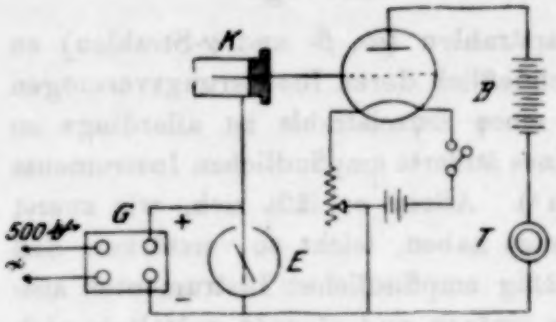


Fig. 1.

Versuchsanordnung I. Wir werden im folgenden zwei verschiedene Schaltungen kennenlernen. Die erste, die ich bereits a. a. O.[1]) kurz beschrieben habe, sei in Fig. 1 nochmals skizziert. Ans Gehäuse einer Zählkammer $K$ ist die am Braunschen Elektrometer $E$ abzulesende positive Gleichspannung von etwa 1500 Volt angelegt. Diese wird vermittelst eines Gleichrichters $G$[2]) aus dem städtischen Wechselstromnetz entnommen. Die Nadelspitze ist mit dem Gitter einer Verstärkerröhre (z. B. Telefunken Type RE 16) verbunden, während ein hochohmiges Telephon $T$ hinter die Anodenbatterie $B$ von 20 Volt geschaltet ist.

Die Dimensionen der zumeist verwendeten Zählkammer waren folgende. Durchmesser des Zylinders 2 cm, der Öffnung 3 mm. Ab-

[1]) H. Greinacher, 126. Neujahrsblatt d. Naturf. Ges. Zürich, 1924, S. 22.
[2]) H. Greinacher, Phys. ZS. 17, 343, 1916.

stand Öffnung—Spitze 1 cm. Die Nähnadelspitze war auf dem Ölstein zugeschliffen und durch kurzes Erhitzen auf Rotglut im Bunsenbrenner empfindlich gemacht. Hierdurch wird, wie schon Gorton und Warburg[1]) feststellten, das Minimumpotential einer Spitze erhöht, und es braucht die Einwirkung einer künstlichen Ionisierung, um das Minimumpotential auf seinen normalen Wert herabzusetzen. Betreffs der Behandlung solcher zur Zählung geeigneter Spitzen sei im übrigen auf die zahlreiche Literatur (l. c.) verwiesen. Es sei hier nur erwähnt, daß durch ein- bis mehrmaliges Ausglühen fast immer empfindliche Spitzen gewonnen wurden. Zuweilen mußte erst nach Wochen ein Nachschleifen und Wiederausglühen vorgenommen werden.

Der Vorgang ist nun folgender: Jedesmal, wenn z. B. ein $\alpha$-Teilchen in die Zählkammer eintritt, werden die dort gebildeten Ionen eine momentane Spitzenentladung auslösen. Dem Gitter wird hierdurch eine bestimmte positive Ladung zugeführt, das Ruhepotential des Gitters verschiebt sich etwas nach positiven Werten hin, und der Anodenstrom erfährt daher eine plötzliche Zunahme, was das Telephon durch ein Knacken anzeigt. Sehr rasch wird aber die positive Gitterladung durch die Elektronen neutralisiert, und die Röhre ist wieder im anfänglichen empfangsbereiten Zustand.

Es ist nicht nötig, vor das Gitter eine Batterie zu schalten (siehe bei Kovarik, l. c.), was die Anordnung nicht nur einfacher, sondern auch weniger empfänglich für elektrische Störungen von außen macht. Ebenso kann die Parallelschaltung eines besonderen Widerstands zum Gitterkreis weggelassen werden. Es wird allerdings der Fall eintreten, daß bei hoher Registrierfrequenz das Gitterpotential zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spitzenentladungen nicht mehr zum Ruhepotential zurückkehren kann. Trotzdem lassen sich aber, wie die folgenden Ausführungen zeigen mögen, fast beliebig hohe Frequenzen beobachten.

Das Ruhepotential des Gitters entspricht einem stationären Zustand. Auf das Gitter fließt durch das Auftreffen von Elektronen dann ebensoviel negative Elektrizität, als es infolge seiner nicht idealen Isolation wieder verliert. Dieser Verlust kann bei ungenügend entgasten Röhren noch durch die Anwesenheit von positiven Ionen unterstützt werden. Es stellt sich daher ein stationäres negatives Ruhepotential ein, das, wie sich leicht bestimmen läßt[2]), einige Volt gegenüber dem positiven Ende des Glühdrahts betragen kann. Diesem

[1]) F. R. Gorton und E. Warburg, Ann. d. Phys. (4) **18**, 128, 1905.
[2]) H. Barkhausen, Elektronenröhren, S. 119. Leipzig, S. Hirzel, 1923.

Gitterpotential entspricht nun ein gewisser Anodenstrom. Wählt man die Anodenspannung nicht zu hoch, d. h. so, daß der Elektronenstrom noch nicht gesättigt ist, so bewirkt jede Verkleinerung des negativen Ruhepotentials eine bestimmte Vergrößerung des Anodenstroms. Diese berechnet sich unter Zugrundelegung der Raumladungscharakteristik $i = k(V_g + D V_a)^{3/2}$ zu

$$di = \tfrac{3}{2} k(V_g + D V_a)^{1/2} d V_g.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Gitterstrom gegenüber dem Anodenstrom klein sei, was selbst für hohe Registrierfrequenzen noch zutrifft. Nur ist dann zu beachten, daß zwischen den Stromstößen das Ruhepotential nicht mehr erreicht wird. Wir haben statt des statischen ein dynamisches Ruhepotential. Damit sei die größte bei regelmäßiger Registrierung vorkommende negative Gitterspannung bezeichnet. Nennen wir sie $V_g'$, so ist stets $|V_g'| < |V_g|$. Die Stromänderung $di'$ ist dann $di' = \tfrac{3}{2} k(V_g' + D V_a)^{1/2} d V_g'$.

Wie ändert sich nun $di'$ und damit die Lautstärke mit steigender Frequenz? Zunächst ist einzusehen, daß $di'$ nicht Null werden kann. Der erste Faktor (Klammerausdruck) wächst sogar, da das negative Glied $V_g'$ kleiner wird. Aber auch $d V_g'$ kann nicht verschwinden. Es wird abnehmen, da der Gitterwiderstand bei kleiner werdender Gitterspannung sinkt. D. h. je kleiner $|V_g'|$ ist, eine um so geringere Änderung $d V_g'$ wird eine Spitzenentladung bewirken, um so rascher wird eben jede dem Gitter zugeführte positive Ladung durch die Elektronen neutralisiert. Dies ist auch der Grund, warum bei gesteigerter Frequenz das dynamische Ruhepotential ($V_g'$) nie beliebig weit sinken wird. Für jede Registrierfrequenz stellt sich automatisch ein bestimmtes dynamisches Ruhepotential und damit ein solcher Gitterwiderstand her, daß die positive Spitzenladung stets hinreichend rasch wieder abfließen kann. Es ist daher nicht erforderlich, zum Gitterkreis einen besonderen Widerstand parallel zu schalten, dessen Größe dann dem jeweiligen Registrierbereich anzupassen wäre. Die Lautstärke wird im übrigen nicht unabhängig von der Frequenz sein können, wenn schon sich die beiden Faktoren für $di'$ im entgegengesetzten Sinne ändern. Eine Vergrößerung der Spitzenspannung wird nur dann besonders wirksam sein, wenn sich das Ruhepotential bei der Registrierung nicht wesentlich vom statischen Wert entfernt, die Gitterladung sich also genügend leicht ausgleichen kann. $d V_g'$ ist dann proportional der Intensität der Einzelentladung, die ihrerseits sehr stark mit der Spitzenspannung ansteigt.

Will man eine besonders hohe Lautstärke, wie sie für Demonstrationen erwünscht ist, erzielen, so wird man vor das Telephon

noch irgend einen der in der drahtlosen Telegraphie gebräuchlichen Niederfrequenzverstärker schalten. Die von den einzelnen $\alpha$-Teilchen ausgelösten Knalle sind dann so intensiv, daß sie in einem größeren Raum auch bei etwaigem Straßenlärm gehört werden. Allerdings werden gleichzeitig die kleinen im Gleichrichter noch vorhandenen Wechselstrompulsationen mitverstärkt. Das Summen ist indessen sehr schwach, wenn man die mit dem Gleichrichter verbundenen Leitungen genügend weit von der Verstärkerröhre und Zählkammer entfernt hält. Es bleibt dann nur noch die Wechselstrominduktion Zählkammer—Spitze, die infolge der kleinen Kapazität jedoch sehr gering ist.

Beobachtungen. Zunächst wurde der akustische Effekt untersucht, den man bei steigender $\alpha$-Teilchenfrequenz erhielt. Hier konnte man naturgemäß weit über die mit einem Relais erhältlichen Registrierfrequenzen hinausgehen. Ein intensives, vom Wiener Radium-Institut bezogenes Poloniumpräparat wurde der Zählkammer genähert. Prompt in Reichweite setzten die Knalle ein, die sich in unregelmäßigen Zeitintervallen folgten. Die Frequenz stieg rasch zu einem lebhaften Geknatter und ging schließlich in ein Zischen von unbestimmter Tonhöhe über. Man kann also unmittelbar hören, daß auch bei sehr hohen Frequenzen die Elementarereignisse sich zeitlich nicht gleichförmig folgen. Selbst bei Berücksichtigung, daß die einzelnen Spitzenentladungen unter sich ungleich intensiv sind, hätte man doch sonst einen Ton bestimmter Höhe heraushören müssen. Der Sättigungsstrom des Präparats von 1,76 cm² Fläche betrug $1{,}46 \cdot 10^{-8}$ Amp. (entsprechend $8{,}8 \cdot 10^{-9}$ Gramm Polonium). Hieraus berechnet sich für die Anzahl der pro Sekunde in die Zählkammer eintretenden $\alpha$-Teilchen (bei unmittelbarem Heranbringen des Präparats) 23000. Es standen also alle Knallfrequenzen des hörbaren Tonbereichs zur Verfügung, und war das Ausbleiben eines musikalischen Tons keinesfalls einer ungenügenden Frequenz zuzuschreiben.

Die Bestimmung der Reichweite gestaltete sich sehr bequem, indem der Abstand des Präparats, bei dem Knalle aufhörten bzw. einsetzten, sehr rasch ermittelt werden konnte. Das Mittel aus einigen Beobachtungen ergab 4,18 cm bei 25,3° und 727 mm Hg, was auf 15° und 760 mm umgerechnet 3,85 cm ergibt, ein Wert, der mit neueren Bestimmungen[1]) gut übereinstimmt. Kleine Änderungen der Reichweite infolge der Variation der Dichte oder Zusammensetzung der Luft sind leicht zu beobachten. Bringt man etwa das Polonium

[1]) R. W. Lawson, Wien. Ber. **124**, 637, 1915. I. Curie, Journ. de phys. et le Radium (6) **4**, 170, 1923.

gerade so weit weg, daß das Telephon schweigt, und hält man die warme Hand unter die Schußlinie der $\alpha$-Teilchen, so setzen sofort einzelne Knalle ein. Den gleichen Effekt erhält man in noch verstärktem Maße, wenn man von unten etwas Leuchtgas in die Teilchenbahn aufsteigen läßt. Befindet sich umgekehrt das Polonium etwas innerhalb der Reichweite, so bringt das Ausgießen von etwas Ätherdampf über die Schußlinie das Telephon zum Schweigen.

Das Absterben kurzlebiger radioaktiver Substanzen wie von ThA ließ sich sehr schön verfolgen. Zu diesem Zweck wurden 4 g Thoriumhydroxyd in ein Glasrohr von 10 cm Länge gebracht. Das aus der Emanation sich bildende ThA wurde auf einem Stahldraht niedergeschlagen, der durch das Glasrohr geführt war und sich gegenüber dem Thorpräparat auf einer Spannung von — 400 Volt befand. Der Draht wurde nun mittels zweier Rollen fortlaufend durch das Glasrohr bewegt und lief 4 cm nach Verlassen des Glasrohrs im Abstand von 2 bis 3 mm vor der Zählkammer vorbei. Hier wurden die $\alpha$-Teilchen des zerfallenden ThA (durchschnittlich etwa 2 pro Sekunde) gezählt. Wurde nun die Bewegung des Drahtes angehalten, so schwieg das Telephon augenblicklich, ein Zeichen dafür, daß das ThA fast momentan zerfällt (mittlere Lebensdauer: $^1/_7$ Sekunde). Desgleichen erhielt man auch bei voller Bewegung des Drahtes nichts, wenn erstens der Draht bis vor die Zählkammer erst 60 cm durchlaufen mußte, zweitens, wenn die Drahtaktivierung durch Laden des Drahtes auf + 400 Volt verhindert wurde.

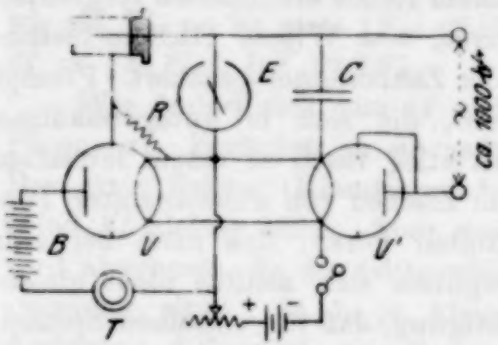


Fig. 2.

Ebenso wie mit $\alpha$-Teilchen erhielt man auch mit $\beta$- bzw. $\gamma$-Strahlen entsprechende Effekte. Ein schwaches Radiumpräparat, dessen Strahlen durch Stanniol filtriert waren ($\beta$- und $\gamma$-Strahlen), gab in $^1/_2$ m Abstand von der Zählkammer durchschnittlich 30 Knalle pro Minute. Beim Annähern an den Zählapparat wurde auch hier ein Übergang von einem Geknatter zu einem Zischen unbestimmter Tonhöhe festgestellt.

Versuchsanordnung II. Diese unterscheidet sich gemäß Fig. 2 von der Anordnung der Fig. 1 zunächst dadurch, daß der Hochspannungsgleichrichter durch eine Elektronenröhre $V'$ in Verbindung mit einem Kondensator $C$ ersetzt ist. Da nicht allzu hohe Spannungen

benötigt werden, so genügt die Ausnutzung der einen Phase des Wechselstroms. Die Anordnung gestaltet sich dadurch noch besonders einfach, daß hier derselbe Heizstromkreis wie für die Verstärkerröhre $V$ mitverwendet wird. Infolge der Besonderheit, daß sich dann aber nur negative Gleichspannungen herstellen lassen, während das Gehäuse eine positive Aufladung erfordert, mußte die Schaltung der Zählkammer anders getroffen werden. Statt der Zählkammer ist jetzt die Spitze unter Spannung gesetzt. Dies bewirkt, wie im folgenden gezeigt wird, einige Unterschiede in der Funktionsweise des Apparats. Es entstehen jedoch keine Nachteile; vielmehr läßt sich das Verwendungsgebiet der Zählmethode in gewisser Weise erweitern.

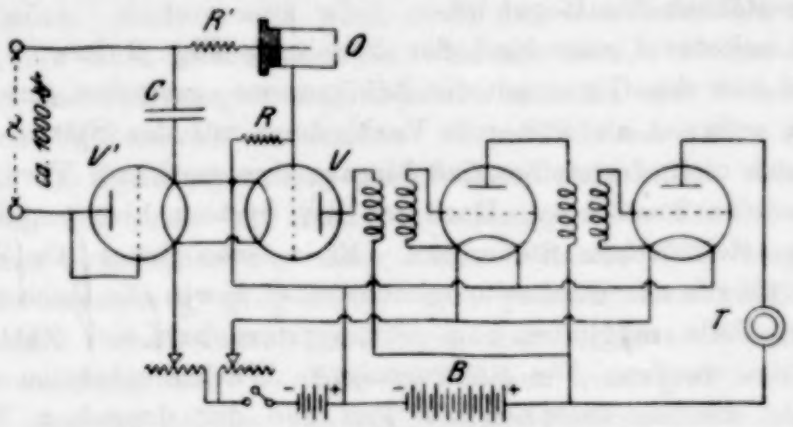



Fig. 3.

Als Elektronengleichrichter $V'$ ließ sich einfach eine kleine Huth- oder Seddigverstärkerröhre verwenden, bei der Anode und Gitter zu einer Elektrode zusammen verbunden waren. $C$ war ein Siemensscher auf 2000 Volt Spannung geprüfter Wickelkondensator von 2 Mikrofarad. Ein hoher Widerstand $R$ ist hier parallel zu Gitter und Heizdraht (+ Ende!) geschaltet. Dieser wurde in der jetzt vielfach üblichen Weise durch einen Strich schwarzer Tusche auf Karton hergestellt (Länge des Striches: 7 cm, Breite: $^1/_2$ bis 3 mm). Die Widerstände betrugen für die drei verwendeten Exemplare $R_1 = 5{,}1 \cdot 10^7$, $R_2 = 2{,}6 \cdot 10^7$ und $R_3 = 1{,}2 \cdot 10^7$ Ohm. Vor die Spitze wurde zur Sicherung gegen Funkenübergang und Elektrisierungen meist ebenfalls ein Tuschewiderstand $R'$ gelegt. Statt eines hochohmigen Telephons wurde wieder ein Niederfrequenzverstärker eingeschaltet. Die komplette Schaltung ist aus Fig. 3 ersichtlich. Es genügte, für $T$ ein beliebiges, gutes Telephon zu verwenden, um im ganzen Raum hörbare Knalle sowohl für $\alpha$- als $\beta$-Partikel zu erhalten.

Der Vorgang unterscheidet sich von dem früheren der Fig. 1 dadurch, daß nun der Zählkammer bzw. dem Gitter bei jeder Ent-

ladung negative Ladung zugeführt wird. Es entsteht dann jedesmal eine Verkleinerung des Anodenstroms, was aber natürlich denselben akustischen Effekt gibt. Hingegen bewirkt nun eine Steigerung der Entladefrequenz eine Erhöhung des dynamischen negativen Ruhepotentials. Da mit diesem aber der Gitterwiderstand fortwährend steigt, so wird er sehr bald schon so hohe Werte annehmen, daß der Anodenstrom ganz abgesperrt wird. Die Registrierung hört dann notwendigerweise auf. Um die negative Gitterladung zu zerstreuen, ist daher ein Widerstand $R$ unbedingt erforderlich. Aus dem gleichen Grund ist es sogar nicht unerwünscht, wenn die Gitterisolation keine hohe ist, wie dies denn auch bei den für drahtlose Telegraphie verwendeten Röhren die Regel ist.

Ein weiterer Unterschied der Schaltung Fig. 2 bzw. 3 besteht darin, daß hier das Gitter mit der Zählkammer zusammen eine größere Kapazität aufweist als früher in Verbindung mit der Spitze. Immerhin ließ sich nicht feststellen, daß hieraus eine merkbare Verringerung der Lautstärke resultierte. Doch ist das System hier empfindlicher gegenüber elektrischen Störungen. Es müssen daher die Wechselstromzuleitungen zum Elektronengleichrichter sowie alle Hochspannung führenden Teile möglichst vom Gittersystem bzw. der Zählkammer ferngehalten werden. Die elektrostatische Wechselinduktion auf den Gitterkreis, die im Telephon als Ton von der doppelten Wechselfrequenz hörbar ist, läßt sich indessen praktisch beseitigen, wenn man den Verstärker mit Zählkammer auf ein mit dem Glühdraht verbundenes Metallblech setzt, und wenn man ein weiteres ebenso verbundenes Blech zwischen Zählkammer und die Spannung führenden Leitungen stellt.

Beobachtungen. Die Beobachtungen wurden meistens bei Spitzenspannungen von 1600 bis 1800 Volt ausgeführt, wärend die Spannungen, bei denen die Spitze ansprach, 1100 bis 1500 Volt betrug. Wurde das Poloniumpräparat der Zählkammer genähert, so setzte von einem bestimmten Abstand an die Registrierung aus. Die Ableitung durch den hierbei verwendeten Widerstand $R_2$ genügte also dann nicht mehr, um eine zu hohe negative Gitteraufladung und damit ein Abdrosseln des Anodenstroms zu verhindern. Führte man aber durch Herabsetzung der Spitzenspannung eine Verkleinerung des dynamischen negativen Ruhepotentials herbei, so trat das Zischen wieder ein. Es ließ sich dabei sehr schön feststellen, daß dieses dynamische Ruhepotential infolge der Unregelmäßigkeit des Atomzerfalls und der variablen Intensität der Einzelentladungen starken Schwankungen unterworfen ist. Denn ließ man bei fixiertem Polonium-

präparat die Spitzenspannung allmählich abnehmen, indem man die Wechselstromzufuhr zum Gleichrichter unterbrach, so setzte das Geräusch nicht gleichmäßig ein. Vielmehr waren ihm erst unregelmäßig auftretende Knalle beigemischt, die offenbar immer dann auftraten, wenn das dynamische Ruhepotential gerade einmal so klein werden konnte, daß momentan ein stärkerer Anodenstrom ausgelöst wurde. Der akustische Eindruck kann also bei derselben Registrierfrequenz ein verschiedener sein. Um eine unverfälschte Registrierung zu erhalten, wird man jedenfalls durch Wahl eines genügend ableitenden Widerstandes $R$ dafür sorgen müssen, daß das dynamische Ruhepotential nie über den Wert steigt, bei dem der Anodenstrom verschwindet. Andererseits wird man, um eine hohe Lautstärke zu erzielen, ihn auch nicht zu klein wählen. Man wird ihn daher der Frequenz und Spitzenspannung anpassen müssen; oder falls man stets denselben Widerstand verwenden will, wird man mit steigender Frequenz die Spitzenspannung entsprechend vermindern müssen. Bemerkt sei, daß auch bei Einzelbeobachtungen die Knalle etwas verschiedenen akustischen Charakter haben konnten. Bei Vergrößerung der Spitzenspannung ging dieser vom präzisen Knall allmählich in ein kurzes Krachen über. Im übrigen war der Intensitätsunterschied bei Verwendung von $\alpha$- oder $\beta$-Teilchen sehr gut wahrnehmbar. Näherte man der Zählkammer ein Radiumpräparat, das mit einer sehr dünnen Lackschicht bedeckt war, so unterschied man verschieden intensive Knalle. Wurde aber ein Papierblatt dazwischen gehalten, so blieben nur die lautschwächeren $\beta$-Impulse übrig.

Auch einzelne lichtelektrische Elektronen ließen sich hörbar machen. Zu diesem Zweck wurde die Nadelspitze durch $O$ hindurch aus 2 m Entfernung mit Bogenlicht bestrahlt. Dabei lösten die aus der Spitze austretenden Elektronen Knalle aus, welche an Intensität den mit $\beta$-Strahlen erhaltenen nicht nachstanden. Bei der Annäherung der Lichtquelle auf etwa $^1/_2$ m entstand infolge der gesteigerten Frequenz ein brodelndes Geräusch.

Falls man annehmen dürfte, daß jedes ausgelöste Photoelektron eine Spitzenentladung herbeiführt, würde sich hier eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Elementarladung ergeben. Es wäre nur die sekundliche Zahl zu registrieren und der von den Ionen bei meßbar gesteigerter Lichtintensität getragene Strom zu messen. Nach den bis jetzt vorliegenden Arbeiten[1]) über die Registrierung von

[1]) P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 705, 1912; W. Gerlach und Edg. Meyer, ebenda **15**, 1037, 1913.

Photoelektronen nach der gewöhnlichen Zählmethode scheint es jedoch, daß nicht jedes Teilchen zu einer Spitzenentladung führt, die Registrierung also zu einer zu geringen Teilchenzahl führen müßte. Indessen ist zu beachten, daß die Bestimmung der „Verzögerungszeiten" dort bei seitlicher Beleuchtung der Spitze ausgeführt ist. Hierbei scheint es mehr oder weniger dem Zufall unterworfen, ob ein Elektron gerade in den für die Auslösung der Spitzenentladung wirksamen Bereich der Spitze gelangt. Es wäre wünschenswert, die entsprechenden Versuche auch noch mit senkrechter Beleuchtung, wie wir sie hier benutzten, durchzuführen.

Die Wirksamkeit der Photoelektronen ist tatsächlich stark auf die Nähe der Spitze beschränkt. Es wurde ein diesbezüglicher Versuch gemacht, indem man eine empfindliche Spitze in freier Luft einer Platte gegenüberstellte und die ganze Nadel intensiv bestrahlte. Solange die Spitze abgeblendet war, blieb jede Registrierung aus. Besonders störend war es bei diesen Versuchen, daß die Spitze in der freien Luft stets rasch ihre Empfindlichkeit einbüßte. Nach den Erfahrungen vieler Beobachter sind es vor allem Staubteilchen, die sich an die Spitze ansetzen und sie so unbrauchbar machen. Befindet sich die Spitze in der Zählkammer, so ist trotz der Öffnung die Störung fast verschwunden. Immerhin ist ein Abschließen der Zählkammer (Quarzfenster, Al-Folie) für viele Zwecke vorteilhaft. Insbesondere ist es der im folgenden beschriebene Effekt, der dies vielfach notwendig macht.

Wirkung der außerhalb der Zählkammer gebildeten Ionen. Gleich wie mit Versuchsanordnung I wurde auch hier die Reichweite der Poloniumstrahlen bestimmt. Dabei zeigte sich das zunächst unerwartete Resultat, daß diese nun mit derselben Zählkammer nicht unwesentlich größer ausfiel. Als Mittel aus sechs maximal nur um 0,5 mm voneinander abweichenden Einzelbestimmungen ergab sich nämlich 4,33 cm bei 19,5° und 723 mm Druck, was auf 15° und 760 mm umgerechnet 4,05 cm ergibt! Dieser Wert ist 2 mm größer als der frühere richtige. Dies konnte nur dem Umstand zugeschrieben werden, daß bei Anordnung II auch Ionen, die in einer gewissen Entfernung von der Zählkammer gebildet werden, noch durch die Öffnung *O* hindurch und an die Spitze gezogen werden. Dies bestätigte zunächst ein Versuch, bei dem die Poloniumfläche neben der Vorderfläche der Zählkammer angebracht war. Wurde auf diese Weise die Luft bis vor *O* bestrahlt, ohne daß die Strahlen selbst durch *O* eintreten konnten, so entstand im Telephon ein lautes Brodeln.

Der Umkreis, bis zu welchem Ionen noch nach der Spitze eingesogen werden, mußte naturgemäß von der Größe der Öffnung *O* abhängen. Er reduzierte sich auf einen verschwindenden Betrag, als man eine Blende von etwa 0,5 mm Durchmesser anbrachte. Dies wurde daran erkannt, daß jetzt die Reichweite (wieder bis zur Front der Zählkammer gemessen) richtig ausfiel. Es wurde gefunden: 4,10 cm bei 18,8° und 726 mm, was reduziert 3,86 cm ergibt.

Mit welcher Leichtigkeit sich Ionen in die Zählkammer hineinbringen ließen, zeigte folgender Versuch. Das Poloniumpräparat wurde von der Zählkammer so weit entfernt, daß das Telephon schwieg. Nun wurde aus einer Kapillaren aus etwa 20 cm Entfernung ein schwacher Luftstrom gegen die Öffnung *O* geblasen. Sofort setzte ein lebhaftes Brodeln ein.

Welches ist nun der Grund, warum bei Anordnung II die Ionisierung außerhalb der Zählkammer eine so ausgesprochene Rolle spielt, während bei I solche Effekte gewöhnlich nicht vorkommen? Man beachtet, daß bei I die Kammer auf hoher positiver Spannung gehalten wird. Sowohl gegen die Spitze als gegen die Umgebung hin nimmt somit das Potential ab. Positive Ionen — denn nur solche beteiligen sich an der Auslösung der Spitzenentladung — werden also nur dann von der Spitze angezogen, wenn sie innerhalb *O* gebildet sind. Die außerhalb gebildeten werden nach der Umgebung abgestoßen. Denkt man sich über die Öffnung eine Äquipotentialfläche gelegt, so trennt diese gewissermaßen den nach innen und außen fließenden Ionenstrom. Diese Trennungsfläche wird, falls die Spitze nicht zu nahe an *O* sich befindet, so ziemlich mit der Ebene der Öffnung *O* zusammenfallen. Dies zeigen die guten Werte für die Reichweitenbestimmungen nach Schaltung I. Es werden auch nicht so leicht Ionen durch Luftströme hereingeführt werden. Denn der Potentialgradient ist in der Nähe der Zählkammer recht beträchtlich.

Anders nun bei der methodisch verschiedenen Schaltung der Zählkammer bei II. Hier befindet sich die stark negativ geladene Spitze im Innern einer praktisch geerdeten oder doch nur schwach negativ geladenen Zählkammer. Das Feld der Spitze reicht hier durch *O* hindurch nach außen und zieht somit von außerhalb positive Ionen herein. Wir können uns zwar wieder eine, hier nach außen gebuchtete Äquipotentialfläche über *O* gespannt denken. Indessen gibt jetzt diese Fläche keineswegs die Grenze an, bis zu welcher Ionen nach der Spitze gezogen werden. Eine solche gibt es hier theoretisch überhaupt nicht, da die von der Spitze ausgehenden

negativen Kraftlinien teilweise im Außenraum endigen. Immerhin wird dort das Feld bald so schwach, daß das Einzugsgebiet für die Ionen doch nur eng begrenzt ist.

Dieser Außenioneneffekt ist nun für die Registrierung von $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Strahlen keineswegs erwünscht. Er kann aber leicht vermieden werden. Bei kleiner Öffnung $O$ wird er an und für sich schon verschwindend klein. Sicher beseitigt man ihn, wenn man die Öffnung etwa mit einem dünnen Al-Blatt verschließt. Wurde $O$ z. B. mit $3\,\mu$ dickem Al bedeckt, so trat selbst bei kräftigem Heranblasen von Ionen keine Spur eines Effektes mehr auf. Dies zeigt zugleich, daß die von außen an die Zählkammer wandernden Ionen keinen Einfluß ausüben.

Ein weiteres Mittel, um die Außenionen unschädlich zu machen, besteht in der Anwendung elektrischer Kräfte. Es genügt, in der Nähe der Zählkammerfront irgend einen stark negativ geladenen Körper anzubringen, um die von der Spitze ausgehenden negativen Kraftlinien in das Innere der Kammer hereinzudrängen. Wie bei Schaltung I steigt nun auch hier das Potential von der Spitze ausgehend gegen $O$ hin und nimmt dann nach außen hin wieder ab. Es findet infolgedessen wieder eine reinliche Scheidung zwischen Innen- und Außenionen statt. Die Trennungsfläche ist naturgemäß je nach Ausdehnung und Ladung der Außenelektrode nach innen oder außen ausgebuchtet.

Folgende zwei Versuche kennzeichnen die Verhältnisse. Es wurde über die Zählkammer, von dieser isoliert, ein schmaler mit der negativ geladenen Spitze verbundener Metallring geschoben, jedoch so, daß er sich nur wenige Millimeter hinter der Vorderfläche befand. Eine Reichweitebestimmung ergab jetzt auf Normalbedingungen reduziert 3,92 cm. Demnach war die Trennungsfläche jetzt nur noch etwa 0,5 mm ausgebuchtet. Die scharfe Trennung der Ionen, die durch einen geladenen Körper bewirkt wird, ließ sich so zeigen. Wie früher wurde gegen $O$ ein schwacher Luftstrom gerichtet, während sich das Polonium etwas außerhalb Reichweiteabstand vor der Zählkammer befand. Nun wurde ein mit der Spitze verbundenes Drahtendchen der Öffnung $O$ allmählich von der Seite her genähert. Sofort setzte das Brodeln im Telephon aus. Die Beseitigung der störenden Außenionen konnte übrigens sogar am präziseren Knall der einzelnen $\alpha$-Teilchen erkannt werden.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß ohne Anbringung einer Ionenfängerelektrode die Potentiale der Umgebung einen gewissen Einfluß auf die Zählmethode haben können. So ergab sich die Reich-

weite der $\alpha$-Strahlen in diesem Falle verschieden, je nachdem das Präparat selbst mit Erde oder der Anodenspannung verbunden war. Auch folgende Beobachtungen sind auf die Änderung des Potentials in der Umgebung der Zählkammer zurückzuführen. Man brachte das Präparat dicht neben der Zählkammer an und schob es so weit hinter die Front zurück, bis das Telephon schwieg. Hielt man nun ein Blatt Papier oder die Hand dicht über die Zählkammer, so setzte ein brodelndes Geräusch ein. Dasselbe wurde mit einer Paraffinfläche erreicht. Nur trat jetzt das Geräusch erst im Verlauf einiger Sekunden auf, offenbar darum, weil jetzt die Ionen die isolierende Fläche erst bis zu einem gewissen Grade aufladen mußten. War diese einmal geladen, so setzte der Effekt beim Entfernen und Wiederannähern des Paraffins momentan ein.

Mit dem Einfluß der Außenionen dürfte auch folgende Erscheinung zusammenhängen. Das Polonium wurde der Zählkammer so weit genähert, daß bei 1750 Volt Spitzenspannung und unter Verwendung von $R_2$ das Telephon schwieg. Nun ließ man die Spitzenspannung langsam abnehmen. Es setzte, wie oben schon beschrieben, ein mit Knallen untermischtes Geräusch ein, das sich zu einem gleichmäßigen Zischen verstärkte. Diesem gesellte sich jetzt aber bei 1650 Volt ein sehr hoher Ton bei, dessen Höhe kontinuierlich abnahm und der kurz vor Erlöschen der Spitzenwirkung bei 1500 Volt ziemlich tief war. Dieser musikalische Effekt scheint mit der Teilchenzahl, die ja während des Versuches konstant war, in keinem direkten Zusammenhang zu stehen. Eine Erklärung steht noch aus.

Nach allem dürfen wir zusammenfassend feststellen, daß sich Anordnung II von I in drei Punkten unterscheidet:

1. durch die etwas größere Kapazität des Gitterkreises,
2. durch die Notwendigkeit eines zum Gitterkreis parallel zu schaltenden hohen Widerstandes,
3. durch den großen Einfluß der außerhalb der Zählkammer gebildeten Ionen.

Wesentliche Nachteile für II entstehen hierdurch nicht, da, wie gezeigt wurde, die Punkte 1. bis 3. sich in einfachster Weise berücksichtigen lassen. Hingegen bietet II nun den wesentlichen Vorteil in der Erzeugung der erforderlichen Gleichspannung. Dann aber ermöglicht sie es, die Zähl- bzw. Registriermethode auch für irgendwelche außerhalb der Zählkammer gebildeten Ionen anzuwenden. Die Anordnung dürfte z. B. ohne weiteres als Signalapparat für ankommende Ionen (Messung der Wanderungsgeschwindigkeit) dienen können.

## II. Die galvanometrische Registrierung.

**Versuchsbedingungen.** Es genügt, in Anordnung Fig. 1 oder 2 statt des Telephons $T$ ein mäßig empfindliches Spiegelgalvanometer einzuschalten, um die Elementarstrahlen auch photographisch registrieren zu können. An Stelle des Galvanometers kann nach dem Vorgehen Kovariks (l. c.) sogar ein empfindliches Relais gesetzt werden. Die hier benutzte Methode hat aber den Vorteil, daß sie zuverlässigere Angaben liefert. Denn sie zeigt die Intensitätsunterschiede der einzelnen Spitzenentladungen an. Man kann daher z. B. zwei gleichzeitig ankommende Elementarstrahlen erkennen und weiter auch $\alpha$- und $\beta$-Teilchen voneinander unterscheiden. Selbst auf Störungen beruhende Stromstöße kennzeichnen sich zumeist ohne weiteres durch die Form des ballistischen Ausschlages. Bei den im folgenden wiedergegebenen Photogrammen wurde ein Carpentierdrehspulinstrument, das durch einen Shunt aperiodisch gedämpft war, verwendet (Empf. mit Shunt: $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ Amp./mm für 1 m Abstand). In 38 cm davon befand sich die Registriertrommel, auf welche das Bild des als Lichtquelle benutzten Nernststiftes fiel. Die Aufnahmen erfolgten auf hochempfindlichem Bromsilberpapier.

Um eine möglichst störungsfreie Nullinie, d. h. konstanten Anodenstrom im Ruhezustand zu erhalten, wurden Verstärkerröhre und Zählkammer in einen Blechkasten gesetzt, dessen Innenwand mit dem einen Ende des Glühdrahtes verbunden war. Eine Induktionswirkung auf die Zählkammer durch die im Zimmer befindlichen Wechselstromleitungen war so vermieden. Auf den Gitterkreis induzierte Wechselspannungen wirken im Sinne einer Erhöhung des negativen Ruhepotentials und daher einer Verkleinerung des Anodenstromes. Je nach der Intensität der Einwirkung — es genügt, Gegenstände in der Nähe der Verstärkerröhre zu verschieben — stellt sich also eine andere Nullstellung des Galvanometers ein. Aber auch die Nadelspitze wirkt, sofern sie etwas Wechselspannung führt, induzierend auf die mit dem Gitter verbundene Zählkammer ein. Schwankungen im Wechselstromnetz können daher ebenfalls vorübergehend zu Änderungen der Nullage führen. Solche ließen sich sehr weitgehend durch Vorschaltung eines Tuschewiderstandes vor die Spitze ($R' = 3 \cdot 10^7$ Ohm) beseitigen. Nicht eliminiert waren Störungen durch Hochfrequenzwechselströme (elektrische Wellen). Über die Beseitigung dieser bei allen Gleichstromverstärkern gleich unerwünschten Einflüsse soll in der nachfolgenden besonderen Arbeit berichtet werden.

Um kräftige ballistische Ausschläge zu erhalten, muß vor allem die Anodenspannung passend gewählt sein. Für die zumeist verwendeten Seddigröhren wurden 60 Volt benutzt, da man bei 40 Volt noch recht ungenügende Ausschläge erzielte. Der Heizstrom war gewöhnlich etwas kleiner als der für die Röhren indizierte Wert (unterhalb 0,5 Amp.). Je nach den Versuchsbedingungen war der Unterschied des Ausschlages für $\alpha$- und $\beta$-Teilchen mehr oder weniger groß. Das größte beobachtete Verhältnis betrug 55 mm : 2,5 mm = 22.

Wichtig ist es, daß die Gitterisolation eine gute ist. Manche Lampentypen (wie z. B. Huth) erwiesen sich daher als ungünstig. Die Prüfung der Eignung gestaltet sich sehr einfach. Man bringt die Gitterelektrode der Röhre mit einem geladenen Elektroskop in Berührung, während man Anoden- und Heizdrahtzuführung in der Hand hält (geerdete Leiter!). Der nach der Ladungsteilung verbleibende Elektrometerausschlag darf dann nur sehr langsam zurückgehen. Auch wenn kein Widerstand parallel zum Gitterkreis geschaltet wurde, konnte meist fortdauernd registriert werden, da die Ladung zwischen den einzelnen Stromstößen genügend rasch wieder abfloß.

War die galvanometrische Registrierung kräftig, so war gleichzeitig der akustische Effekt klein! Die Bedingungen für große Empfindlichkeit sind somit bei beiden Methoden verschieden. Während die Schallstöße bei Verwendung von $R_2$ intensiver waren als bei dem größeren $R_1$, waren die ballistischen Ausschläge am besten bei hohem Gitterwiderstand. Beim ballistischen Galvanometer ist es, um ein gewisses Stromintegral zu erhalten, erforderlich, daß die Stromstöße eine gewisse Zeit andauern. Die Ladung darf also nicht zu rasch vom Gitter abfließen. Der Knall im Telephon ist andererseits um so lauter, je größer die Amplitude und je rascher der Hin- und Hergang der Membran ist. Rasche Zerstreuung der Gitterladung begünstigt also bis zu einem gewissen Grade die Intensität. Allerdings würde im extremen Falle, d. h. wenn der Gitterkreis kurzgeschlossen wird, gar keine Änderung des Gitterpotentials eintreten können. Der Effekt wäre Null. Es gibt also einen gewissen optimalen Gitterwiderstand, der in unserem Falle zumeist durch Verwendung von $R_2$ realisiert war.

Photogramme. Die in Figg. 4 und 5 wiedergegebenen Photogramme sind beide mit 1600 Volt Spitzenspannung aufgenommen. In Fig. 4a und b sieht man die Aufzeichnung von Photoelektronen, die aus der Spitze durch Bestrahlung mit einer Quarz-Hg-Lampe aus 2,2 m Abstand ausgelöst wurden. Bei b war der Lampenstrom etwas stärker als bei a. Entsprechend bemerkt man eine größere Teilchen-

zahl. Im übrigen erfolgt die Auslösung in unregelmäßigen Zeitintervallen. Die Stromstöße sind für alle Teilchen ungefähr gleich groß, und können kurz nacheinander folgende Emissionen noch sehr gut erkannt werden. Die Länge des Registrierstreifens (24 cm) entspricht etwa 80 Sekunden.

Bei Fig. 4c sehen wir nun die Registrierung von $\beta$-Teilchen. Ein schwaches mit einer dünnen Lackschicht bedecktes Radiumpräparat war einige Zentimeter von der Zählkammer entfernt angebracht, wobei man durch Zwischenschaltung von Papier für die Abblendung der $\alpha$-Teilchen sorgte. Wir haben hier eine mittlere Emission von 35 $\beta$-Teilchen pro Minute. Infolge der Gleichmäßigkeit der Strom-

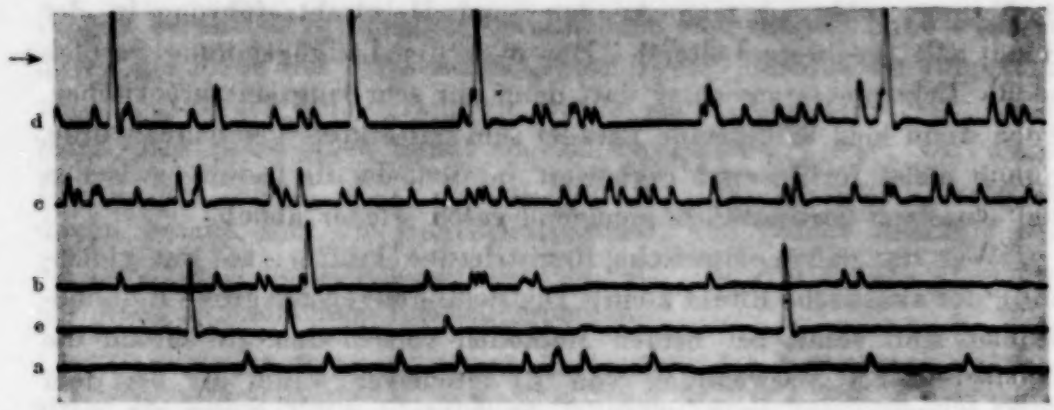



Fig. 4.

stöße würde sich aber eine weit höhere Frequenz noch leicht zählen lassen. Für höchste Frequenzen würde allerdings die Verwendung des Saitengalvanometers angezeigt sein. Sehr bemerkenswert ist der Umstand, daß die Stromstöße für $\beta$-Teilchen und einzelne Photoelektronen sichtlich dieselbe Größe besitzen.

Ein großer Unterschied ist zwischen $\alpha$- und $\beta$-Teilchen zu bemerken. Fig. 4d zeigt die Strahlung desselben Präparates wie bei c, nur unter Weglassung des Papierfilters. Wir erhalten jetzt zahlreiche $\beta$-Impulse, untermischt mit einigen $\alpha$-Impulsen. Ein solches Strahlengemisch läßt sich also mit Sicherheit analysieren. In Fig. 4e ist schließlich noch eine Aufnahme mit unbestrahlter Zählkammer eingeschoben. Wir zählen vier spontane Stöße (natural disturbances), die teilweise dem $\alpha$-, teilweise dem $\beta$-Typ angehören. Letztere konnten möglicherweise von den $\gamma$-Strahlen eines in einigen Metern Entfernung von den Apparaten aufbewahrten Radiumpräparates herrühren.

Solche $\gamma$-Impulse sehen wir nun in Fig. 5a. Hier waren 10 mg Ra-Element in 40 cm Abstand von der Zählkammer aufgestellt. Die

Strahlung war der Reihe nach durch 1,5 cm Pb, 1 mm Al und ein Kartonblatt filtriert, so daß primäre und sekundäre $\beta$-Strahlen zum größten Teil absorbiert waren. Das Bild ähnelt dem für $\beta$-Strahlen, was insofern zu erwarten war, als man die Ionisierung der $\gamma$-Strahlen ja der Hauptsache nach den von ihnen erzeugten Sekundärstrahlen zuschreibt (hier an der Kammer ausgelöst). Sehr intensiv waren hier während der Aufnahme die Schwankungen der Nullinie. Zufolge ihres flacheren Verlaufes sind sie jedoch unschwer von den Registrierimpulsen zu unterscheiden. Auch der flache Stromstoß in der Mitte des Streifens von Fig. 4b kann als Störung qualifiziert werden, während in diesem Falle die Relaismethode fraglos einen Punkt zu viel ergeben würde.

In Fig. 5b ist nochmals eine Registrierung von Photoelektronen wiedergegeben, die sich durch Störungsfreiheit auszeichnet. Man

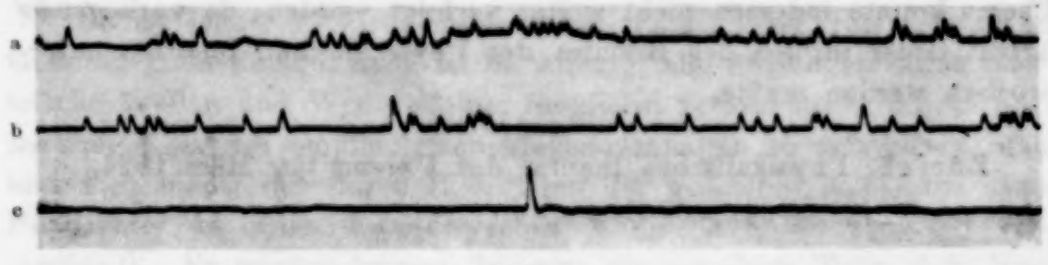



Fig. 5.

beachtet, daß die Stromstöße auch mit den durch $\gamma$-Strahlen erzeugten gleiche Größe besitzen. Die Frequenz ist noch etwas höher als bei Fig. 4a und b und etwa gleich der Zahl der $\beta$-Teilchen bei Fig. 4c. Es liegt nahe, die Häufigkeitsverteilung der Photoelektronen etwa mit der der $\beta$-Teilchen zu vergleichen. Es scheint, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen bei den Photoelektronen die Zeitintervalle mit hohen und niederen Frequenzen stärker vertreten sind. Fig. 5c zeigt noch, daß die natürlichen Störungen sehr gering waren. Eine häufig vorhandene sehr langsame Verschiebung der Nullinie ist für die Registrierung ohne Belang. Sie rührt davon her, daß bei längerem Brennen der Audionröhre die Gitterisolation etwas abnimmt. Dies hat dann eine kleine Änderung des Gitterruhepotentials zur Folge.

Es wäre von Interesse, Verteilungskurven aufzunehmen, wie dies z. B. für $\beta$-Strahlen von Kovarik (l. c.) durchgeführt worden ist. Die Beobachtung des photoelektrischen Einzelphänomens ist aber noch von anderer Seite aus interessant. Haben wir hier doch eine unmittelbare Bestätigung für die Grundannahme der Townsendschen

Stoßionisierungstheorie, wonach zur Erklärung der Funkenbildung die Anwesenheit eines Ions vorausgesetzt werden muß. Man wird sich natürlich fragen müssen, ob dieses Resultat speziell auf Elektronen beschränkt ist. Geht doch die Anschauung über die Auslösung der Spitzenentladungen bei der Registrierung dahin, daß man die Beteiligung einer großen Zahl von positiven Ionen annimmt. Immerhin ist es beachtenswert, daß $\alpha$-Teilchen, die eben noch an die Öffnung der Zählkammer gelangen, bereits große Stromstöße auslösen. Hier wirkt aber nur ein sehr kleiner Bruchteil der insgesamt von einem Teilchen gebildeten Ionen. Auch die auffällige Gleichmäßigkeit der $\beta$-Impulse trotz der sicherlich verschiedenen Strahlenrichtungen in der Zählkammer scheint darauf hinzudeuten, daß die Zahl der auslösenden Ionen in gewisser Hinsicht keine Rolle spielt. Es dürfte nicht schwer halten, etwa nach Schaltungsanordnung II weitere Versuche über die Auslösung der Entladungen durch positive Ionen anzustellen. Das Thema konnte indessen nicht weiter verfolgt werden, da vorliegende Arbeit leider infolge des Brandes des Physikalischen Instituts unterbrochen werden mußte.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität, März 1924.

# Über die Beseitigung der Wechselstromparasiten bei Gleichstrom-Verstärkerröhren.

Von **H. Greinacher** in Zürich.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1924.)

**Die Gleichstromverhältnisse in Verstärkerröhren werden durch elektrische Wellen gestört, indem sowohl eine direkte Einwirkung auf den Gitterkreis als auch eine Wechselinduktion der Anode auf das Gitter stattfindet. Diese ändert den Anodenstrom infolge Gitter- und Anodengleichrichtung. Die Wirkung ist für nieder- und hochfrequenten Wechselstrom vorhanden. Sie wird beseitigt durch Parallelschalten eines Kondensators zu Anode und Heizdraht.**

Sollen Gitter-Elektronenröhren zur Verstärkung von schwachen Gleichströmen dienen, dann ist es wichtig, alle Störungen durch elektrische Wellen und Wechselfelder möglichst fernzuhalten. Diese Einwirkung kann bei empfindlichen Meßanordnungen so weit gehen, daß man sich bisher nur durch Einbringen der gesamten Apparatur samt Beobachter in einen Faradayschen Käfig davor zu schützen vermochte [1]). Es genügt keinesfalls, etwa die sensiblen Teile, d. h. Verstärkerröhre und Gitterverbindungen (z. B. das Ionisierungsgefäß) in ein geerdetes Schutzgehäuse hineinzubringen, um die Übertragung von Wechselströmen auf die Apparatur zu verhindern. Naturgemäß besteht bei der stets noch zunehmenden Bedeutung der Elektronenröhren als Verstärker von Gleichströmen jeder Art (konstante und pulsierende) der lebhafte Wunsch, diese lästigen Störungen auf möglichst einfache Weise fernhalten zu können. Im folgenden ist nun gezeigt, wie es im Verlaufe von Versuchen über den Mechanismus der Einwirkung von elektrischen Wechselfeldern gelungen ist, ein solches Mittel zu finden.

Um schwache Gleichströme zu verstärken, bedient man sich der Elektronenröhren in sogenannter Audionschaltung; d. h. man leitet die vom Strom mitgeführte Elektrizität auf das Gitter, das entweder isoliert oder durch einen sehr hohen Widerstand mit dem einen Ende des Heizdrahtes verbunden ist. Nehmen wir an, der Strom bestehe in einer selbständigen oder unselbständigen (dauernden oder diskontinuierlichen) Entladung zwischen zwei Elektroden. Dann wird die eine

[1]) G. du Prel, Ann. d. Phys. (4) **70**, 199, 1923.

Elektrode unter Spannung gehalten, die andere mit dem Gitter verbunden. Diese zweite Elektrode bildet nun zusammen mit dem Gitter ein sehr empfindliches System. Da das Gitter gut isoliert ist, so ändert schon jede elektrostatische Induktion das Gitterpotential und damit den Anodenstrom. Insbesondere entstehen daher auch durch die Influenzierung statischer Wechselfelder auf dem Meßsystem entsprechende Wechselspannungen. Diese führen aber infolge der Gittergleichrichtung (Audionempfang der drahtlosen Übertragung!) zu einer Vergrößerung des mittleren negativen Gitterpotentials und damit zu einer Verkleinerung des Anodenstroms [1]). Diese Audionübertragung ist sehr ausgeprägt, wenn die Elektronenröhre in einem Raume aufgestellt ist, in dem sich wechselstromführende Leitungen befinden. Ändert man das statische Wechselfeld in der Nachbarschaft der Röhre, sei es durch Verstellen von Gegenständen, durch Nähern der Hand usw., so stellt sich stets ein verschiedener Anodenstrom ein. Der Ruhe- oder Nullstrom, d. h. der Strom, der dem unbeeinflußten (auf dem Ruhepotential befindlichen) Gitter entspricht, hat scheinbar ganz verschiedene Werte. Diese unmittelbare Beeinflussung des Gitterkreises läßt sich nun sehr leicht beseitigen. Man hat nur das Entladungs- bzw. Ionisierungsgefäß mit der Elektronenröhre in eine Metallhülle einzuschließen, deren Innenwand etwa mit dem einen Ende des Glühdrahtes verbunden ist (Faradaykäfig).

Außer dieser Gitterkreisbeeinflussung gibt es aber noch eine zweite Art von Störungen, die von der elektrostatischen Induktion der Anode auf das Gitter herrühren. Auch Potentialänderungen im Anodenkreis übertragen sich auf das Gitter und lassen die Röhre in Audionschaltung ansprechen. Diese anodische Gitterinduktion ist erst in neuerer Zeit beachtet und in Rechnung gezogen worden [2]). Bei gewissen Problemen [3]) spielt sie sogar eine ausschlaggebende Rolle. Auch hier wollen wir einige Versuche über die anodische Gitterinduktion mitteilen.

Die Anoden-Gitterinduktion. Wechselstrom 50 Perioden. Auf dem Anodenkreis, der eine Batterie von 20 Volt, ein Drehspulgalvanometer $G$ (Fig. 1) mit Nebenschluß $N$ enthielt, wurde vermittelst des Transformators $T$ eine Wechselspannung von 50 Perioden übertragen. Die Verstärkerröhre (Telefunken Type RE 16) befand sich dabei vollständig geschützt in einem Blechkasten. Eine Batterie $B'$

[1]) Siehe z. B. H. G. Möller, Die Elektronenröhren, S. 131. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1920.

[2]) S. etwa H. Barkhausen, Elektronenröhren, S. 84. Leipzig, S. Hirzel, 1923.

[3]) H. Barkhausen, Jahrb. drahtl. Telegr. **21**, 198, 1923.

in Potentiometerschaltung diente dazu, das Gitter nach Belieben auch auf einem unveränderlichen Potential halten zu können. Gelegentlich wurde parallel zur Anode und dem Gitter ein kleiner Paraffinkondensator $C$ von etwa 50 cm Kapazität geschaltet. Dies bedeutete dann eine künstliche Vergrößerung der Anoden-Gitterinduktivität. Die Messungen sind mit einem Heizstrom von 0,495 Amp. unter Verwendung von Wechselspannungen des einfachen, dreifachen und zehnfachen Betrages ausgeführt. Wir geben die Resultate in folgender kleinen Tabelle wieder.

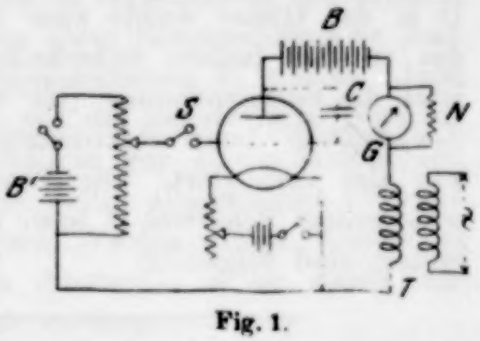


Fig. 1.

| Wechselspannung Intensität | Anodenstrom in Zentimeter-Ausschlag | |
|---|---|---|
| | ohne $C$ | mit $C$ |
| Null . . . . . | 42,0 | 42,0 |
| Einfach . . . . . | 37,2 | 24,0 |
| Dreifach . . . . . | 55,5 | 40,0 |
| Zehnfach . . . . . | — | 57,0 |

Wir sehen, daß bei kleinen Wechselspannungen, wie zu erwarten, eine Verminderung des Anodenstroms eintritt. Dies entspricht einer Vergrößerung des mittleren negativen Gitterpotentials infolge der von der Anode auf das Gitter ausgeübten Influenz. Besonders ausgeprägt ist der Effekt bei künstlich vergrößerter Anoden-Gitterkapazität. Wird die Wechselspannung aber vergrößert, dann tritt eine neue Erscheinung auf. Es ist die eigentliche Anodengleichrichtung [1]). Diese tritt ein, weil der Widerstand Glühdraht—Anode kein Ohmscher ist. Da im speziellen der Strom schneller als die Spannung wächst (Raumladungscharakteristik), solange man weit vom Elektronensättigungsstrom entfernt ist, so muß eine Gleichstromkomponente entstehen, die den Anodenstrom verstärkt. Wir haben demnach zwei entgegengesetzte Gleichrichtereffekte. Bei kleinen Wechselspannungen überwiegt die Gittergleichrichtung, bei größeren die Anodengleichrichtung; letztere um so rascher, je kleiner die Anoden-Gitterkapazität ist. Bei einer bestimmten Spannung können sich beide Effekte gerade kompensieren.

Daß die Anodengleichrichtung auch bei kleinen Wechselspannungen schon vorhanden ist, wurde auf folgende Weise gezeigt. Man verband

[1]) Siehe etwa H. G. Möller, l. c., S. 129.

das Gitter mittels des Schlüssels $S$ mit einer Spannung von solcher Größe, daß der Anodenstrom derselbe war wie bei isoliertem Gitter. D. h. das Gitter wurde zwar auf demselben Potential belassen, auf das es sich isoliert selbständig aufladet (Ruhepotential). Nur war jetzt die Gitterspannung (sie betrug etwa $-4^1/_2$ Volt) gänzlich unbeeinflußbar durch elektrostatische Induktion. Jede Audionwirkung war also verhindert. Die Werte, die man mit geöffnetem und geschlossenem Schlüssel $S$ bzw. mit und ohne Anoden-Gitterinduktion erhielt, sind folgende:

| Wechselspannung | Schlüssel $S$ | |
|---|---|---|
| | geöffnet | geschlossen |
| Null . . . . . | 38,0 | 38,5 |
| Klein . . . . . | 34,4 | 39,1 |
| Stark (viell. zehnfach) . . | 77,0 | 72,5 |

Man erkennt ohne weiteres, daß die Anodengleichrichtung, d. h. eine Stromvergrößerung, auch bei kleinen Wechselspannungen vorhanden ist.

Wir erwähnen noch einen Umstand, der bei einer quantitativen Bewertung der Gleichrichtereffekte zu beachten wäre. Das Drehspulgalvanometer zeigt den zeitlichen Mittelwert des pulsierenden Gleichstroms an. Von diesem können je nach Wahl des Nebenschlusses $N$ beliebige Bruchteile gemessen werden. Für das Stromverhältnis ist aber hier nicht nur das Verhältnis der Ohmschen Widerstände, sondern auch das der Selbstinduktionen maßgebend. Der Shuntwert ist nur dann derjenige für Gleichstrom, wenn für die betreffende Wechselstrom(Pulsations-)frequenz das Verhältnis der Selbstinduktionen gleich dem der Ohmschen Widerstände ist. Ist, wie gewöhnlich, der Shunt induktionsfrei, so zeigt ein Drehspulinstrument einen kleineren Bruchteil an wie bei konstantem Gleichstrom. Die bei Audionröhren infolge superponierten Wechselstroms beobachteten Stromänderungen sind daher, am Nullstrom gemessen, in Wirklichkeit etwas größer. Unter sich sind aber die beobachteten Gleichstromkomponenten ohne weiteres vergleichbar.

Versuche mit Hochfrequenz. Zu den Versuchen mit Hochfrequenzströmen wurde die Anordnung der Fig. 2 gewählt. Ein mit Wechselstrom von 50 Perioden betriebenes Induktorium $I$ diente zur Anregung gedämpfter Schwingungen im Kreise $FCL$. $C$ bestand aus einer Leidener Flasche, $L$ aus sechs Drahtwindungen. Die Schwingungen wurden induktiv übertragen auf eine im Abstand $a$ befindliche

Spule $L'$ von 20 Windungen und 7 cm Durchmesser. $C'$ war ein Siemensscher Drehkondensator. Dieser und die Anodenbatterie $B$ standen auf einem mit dem Schutzkasten $M$ verbundenen Metallblech. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß ohne diese Schutzmaßnahme auch eine starke Induktionswirkung bei ausgeschaltetem $L'$ eintrat. Jetzt beschränkte sie sich fast ausschließlich auf die gegenseitige Wirkung von $L$ und $L'$. Brachte man beispielsweise vor $L$ ein Metallblech, so wurde hierdurch der Effekt beinahe völlig abgeschirmt (Wirbelströme). Die Intensität der induzierten Wechselströme wurde im übrigen sowohl durch Änderung des Abstandes $a$ als durch Abstimmung mittels des Drehkondensators variiert.

In Fig. 3 sehen wir beispielsweise eine Meßreihe für konstanten Abstand $a$ und veränderliche Stellung des Drehkondensators wieder-

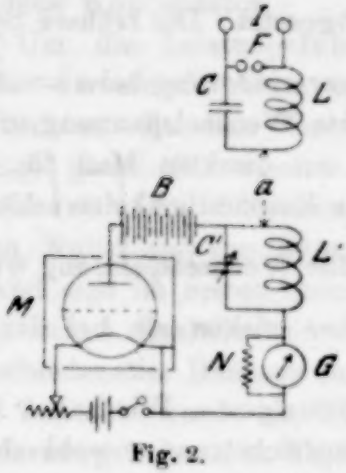



Fig. 2.

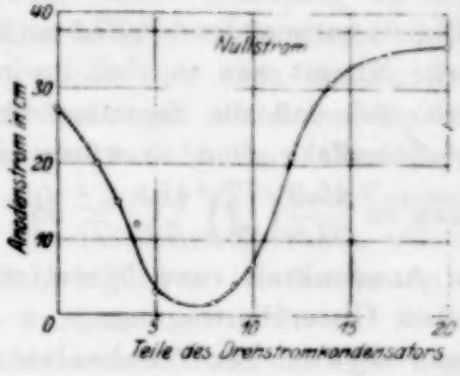



Fig. 3

gegeben. Die Messungen sind wieder mit einer Telefunkenröhre Type RE 16 aufgenommen. Die Funkenlänge $F$ betrug dabei etwa 1 mm. Man erhält eine ausgesprochene Resonanzkurve, deren Maximum bei 7 bis 8 Teilen des Drehkondensators liegt. Der Verlauf spricht dafür, daß man hier überwiegende Gittergleichrichtung vor sich hat. Denn auch bei größeren Wechselspannungen haben wir immer noch eine Verminderung des Anodenstroms. In der Tat muß die Anoden-Gitterinduktion bei hohen Frequenzen eine intensivere sein als bei 50 Perioden. Wir bemerken denn auch, daß hier die beobachtete maximale Stromabnahme eine weit größere ist als dort. Bei kleinem Abstand $a$ konnte der Anodenstrom sogar völlig abgedrosselt werden. Immerhin wird auch hier die Resonanzkurve durch Anodengleichrichtung etwas deformiert sein. Dafür kann vielleicht der Umstand sprechen, daß sich die Eigenfrequenz des Schwingungskreises $C'L'$ nach einer zweiten Methode bei etwas anderer Kondensatorstellung

ergab. Wurde nämlich zu $C'$ eine Neon-Glimmlichtlampe als Indikator parallel geschaltet, so leuchtete diese bei 11 Teilen maximal auf. Mit diesem Wert würde sich dann übrigens eine Frequenz von $2.10^6$ pro Sekunde berechnen.

Zum Schluß sei noch ein Versuch erwähnt, der einen Vergleich zwischen der Stärke der Anoden-Gitterübertragung zu der einer direkten Gitterübertragung ermöglichen sollte. Zu diesem Zweck wurde der Schwingungskreis $L'C'$ aus dem Anodenkreis entfernt. Dafür legte man ihn jetzt mit der einen Seite an Erde (Gehäuse) und mit der anderen über eine große Kapazität ans Gitter. Die Audionwirkung war jetzt sehr intensiv. Man erhielt bei $a = 77$ cm eine Stromverminderung um 45,5 cm. Dabei war die Empfindlichkeit der Anordnung gegen früher durch Parallelschalten eines Kondensators zu Gitter—Glühdraht im Verhältnis $\frac{7,5}{45,5}$ herabgesetzt. Die frühere Schaltung (Fig. 2) hatte anderseits 37,5 cm Stromverminderung bei $a = 28$ cm geliefert. Nimmt man an, daß die induzierte Wechselspannung mit $a^2$ abnimmt und daß die Stromänderungen ein direktes Maß für den Gleichrichtereffekt seien, so würde sich das Empfindlichkeitsverhältnis berechnen zu $\frac{45,5}{37,5}\left(\frac{77}{28}\right)^2\frac{45,5}{7,5} \asymp 55$. Dieselbe Wechselspannung würde also im Anodenkreis rund 50mal schwächer wirken als bei der gewöhnlichen Gitterübertragung.

Beseitigung der Wechselstromstörungen. Wir haben festgestellt, daß Wechselströme den Anodengleichstrom sowohl durch direkte als indirekte Einwirkung auf das Gitter beeinflussen. Die Anoden-Gitterinduktion kann insbesondere bei hohen Frequenzen eine beträchtliche Gittergleichrichtung hervorrufen. Künstliche Vergrößerung der Anoden-Gitterkapazität verstärkt noch den Effekt. Man wird also zunächst Abhilfe darin suchen, daß man die Zuleitungen zu Anode und Gitter möglichst voneinander entfernt hält, am besten Röhren mit getrennter Zuführung zum Gitter verwendet. Immerhin läßt sich durch Kleinhaltung der Anoden-Gitterkapazität die Störung durch elektrische Wellen nicht unterdrücken, nur herabsetzen.

Ein weit vollkommeneres Mittel hat sich in folgendem ergeben: Man schaltet parallel zur Anode und dem einen Heizdrahtende eine große Kapazität. Die auf den Anodenkreis induzierten Wechselspannungen werden dann praktisch kurzgeschlossen und damit für die Verstärkerröhre unschädlich gemacht. Vollkommene Beseitigung der Nullstromschwankungen erhielt man, wenn der Überbrückungskondensator unmittelbar an den Stellen angeschlossen wurde, wo die Anoden-

und Heizdrahtzuführungen in den metallischen Schutzkasten hineinführten. Namentlich auf der Anodenseite erwies sich die Wahl der Verbindungsstelle als wesentlich. Die Störungen verschwanden nur unvollständig, wenn der Kondensator z. B. an einer Stelle 20 cm vom Schutzgehäuse entfernt mit der Anodenzuleitung verbunden wurde. Zweckmäßig erwies sich ein Siemensscher (auf 2000 Volt geprüfter) Papierkondensator von 2 Mikrofarad, den man entweder auf oder in das Schutzgehäuse legte. Weniger günstig war die Verwendung eines Glimmerkondensators, der keinen Blechmantel besaß und daher elektrostatischen Störungen von außen nicht ganz entzogen war. Vielfach genügte es schon, den Überbrückungskondensator nur einpolig mit der Anodenleitung zu verbinden. Praktisch vollständige Beseitigung der Wechselstromparasiten bewirkte indessen nur der beidseitig verbundene Kondensator.

Um die Leistungsfähigkeit der neuen Schaltung zu erproben, wurde der Anodenstrom unter allen möglichen Störungsverhältnissen beobachtet. Zu den Versuchen wurde hier eine Seddigröhre, die infolge guter Gitterisolation auf Störungen recht empfindlich war, verwendet. Das Galvanometer zeigte bei 80 Volt Anodenspannung einen Nullstrom von 90 mm ($4 . 10^{-4}$ Amp.) an. Der Versuchsraum befand sich im ersten Stock des Physikalischen Instituts, während die elektrischen Entladungen bzw. Schwingungen im Souterrain in den verschiedensten Räumen erzeugt wurden.

Zunächst wurde ein Röntgeninstrumentarium, das sich in größerer Entfernung befand, in Tätigkeit gesetzt. Bei einem Röhrenstrom von 10 mA war die Fernwirkung zunächst so stark, daß der Anodenstrom ganz auf Null ging. Selbst ohne Einschalten der Röntgenröhre ging der Ausschlag auf die Hälfte zurück, wobei die Einstellung lebhafte Schwankungen aufwies. Die Wirkung war hier offenbar den Funken des Hochspannungsgleichrichters und der Korona-Entladung an den Leitungsdrähten zuzuschreiben. Wurde nun der Anodenkondensator angeschaltet, so ging der Ausschlag prompt auf seine Normalstellung zurück. Jetzt wurden in einem etwas näheren Zimmer (Luftlinie etwa 14 m) intensive kondensierte Funken mittels eines Wechselstromtransformators und einer Flaschenbatterie erzeugt. Der Röhrenstrom ging wesentlich zurück und zeigte starke Schwankungen. Auch diese Einwirkung beseitigte der Kondensator vollkommen. Die Störung war im übrigen den elektrischen Wellen, die vom Funken ausgingen, nicht dem elektrischen Wechselfeld zuzuschreiben. Denn als man die Apparatur unter denselben Bedingungen, aber unter Ausschaltung des Funkenstroms, nochmals in Betrieb setzte, zeigte sich überhaupt keine

Wirkung auf den Nullstrom. Weiter wurde eine kleine Sendestation ungedämpfter elektrischer Wellen (von 500 m Wellenlänge), die in einem Abstand von etwa 8 m aufgestellt war, in Funktion gesetzt. Man beobachtete zunächst eine Stromverminderung von 7 mm bei konstanter Einstellung, die dann wieder bei Einschalten des Kondensators vollständig verschwand. Und schließlich gelangten noch Entladungen, die direkt in dem unter dem Versuchsraum gelegenen Zimmer erzeugt waren, zur Beobachtung. Eine Starkstrom-Geisslerröhre wurde mit 2000 Volt Drehstrom und $^1/_2$ Amp. betrieben. Dies bewirkte wilde Schwankungen des Anodenstroms über den ganzen Bereich, namentlich dann, wenn die Entladungsröhre unregelmäßig ansprach. Parallelschalten des Kondensators brachte die Störungen wiederum zum Verschwinden bis auf den Rest einer eben noch erkennbaren Zuckung (von 0,1 mm?). Auch hier stammten die Wechselstromparasiten von elektrischen Wellen. Denn ohne Entladungen hatte das Hochspannungswechselfeld keinen Einfluß.

Auch die Einwirkung von Funken, die im Beobachtungszimmer selbst erzeugt waren, wurde noch untersucht. In etwa $3^1/_2$ m Abstand von der Röhre ließ man einen Funkenstrom von $7^1/_2$ cm Länge, den man einem mit Rotax beschriebenen Induktor entnahm, übergehen. Sogar hier vermochte der Kondensator den beinahe auf Null herabgesetzten Anodenstrom auf seinen Anfangswert zurückzubringen. Immerhin sei die eigentümliche Erscheinung erwähnt, daß bei Anwendung sehr kurzer Funken (etwa 1 mm Länge) der Kondensator den Einfluß nicht völlig zu beseitigen vermochte, wiewohl hier die Stromverminderung geringer war als bei langen Funken.

Nach allem darf also das Resultat festgestellt werden, daß bei den verschiedenartigsten intensiven Einwirkungen aus nächstem Umkreis die Anoden-Kondensatorschaltung radikale Hilfe schafft. Die Schwankungen der Nullinie, wie sie z. B. noch bei den Registrierversuchen meiner vorgängigen Arbeit (Über die akustische Beobachtung und galvanometrische Registrierung von Elementarstrahlen und Einzelionen) zu sehen sind, können daher nun völlig beseitigt werden. Man wird von diesem Mittel bei allen Stromimpulsregistrierungen (z. B. Funken- und Spitzenentladungen) mit Vorteil Gebrauch machen. Aber auch die Messung jeder Art von Ionisierungsströmen läßt sich nun unter weitgehendem Ausschluß von Störungen ausführen. Allerdings ist, da es sich hier zumeist um viel empfindlichere Kompensationsschaltungen handelt[1]), die Beseitigung der Wechselstrom-

[1]) Literatur siehe etwa bei H. Greinacher u. H. Hirschi, Schweiz. Mineralog. u. Petrograph. Mitteil. **8**, 153, 1923.

parasiten noch weit sorgfältiger vorzunehmen. Ein Versuch mit dem von mir beschriebenen Ultragalvanometer[1]) zeigte jedoch, daß auch hier die Parallelschaltung eines Kondensators zu Anode—Glühdraht zur Abhilfe ausreichte. Es bleibt so zu hoffen, daß z. B. Röntgendosimeter mit Elektronenverstärkung gegen die Einwirkung der benachbarten Röntgeninstrumentarien auch ohne völligen Einbau in Faradaykäfig unempfindlich gemacht werden können.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität, März 1924.

[1]) H. Greinacher, 126. Neujahrsblatt der Naturforsch. Ges. Zürich 1924; ferner Ionen u. Elektronen. Leipzig, B. G. Teubner, 1924.

# Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. I[1]).

Von **M. Born** und **W. Heisenberg** in Göttingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. März 1924.)

**Unter der Deformierbarkeit $\alpha$ eines Atoms oder Ions verstehen wir den Betrag des elektrischen Momentes, den es im Felde 1 annimmt. — Der Wert von $\alpha$ läßt sich aus den Rydberg- und Ritz-Korrektionen der Serienspektra ableiten. Man erhält dabei verschiedene Werte, je nachdem man die azimutale Quantenzahl $k$ ganz- oder halbzahlig annimmt. Die so erhaltenen $\alpha$-Werte genügen mit beträchtlicher Genauigkeit dem Gesetze $\alpha = C Z_{\text{eff.}}^{-3}$, wo die zur Bestimmung von $Z_{\text{eff.}}$ benutzte Abschirmungszahl ungefähr mit der für die Röntgenterme gültigen übereinstimmt. Die Einordnung der aus der Atomrefraktion bestimmten $\alpha$-Werte der Edelgase in dieses Gesetz führt dazu, daß $k$ halbzahlig gewählt werden muß. Unter Heranziehung der Refraktion der Salze läßt sich dann eine vollständige Tabelle der $\alpha$-Werte aller edelgasähnlichen Ionen aufstellen; mit Hilfe dieser Zahlen wird die Sublimationswärme der Alkalihaloide in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnet; die wichtigsten Eigenschaften der Salzmolekel lassen sich dann numerisch vorhersagen.**

Einleitung. Während die Quantentheorie für die Aufklärung des Atombaues sehr viel geleistet hat, hat sie zur Frage des Molekelbaues bis jetzt nur wenig beitragen können. Daher war der Gedanke von Kossel besonders fruchtbar, die Betrachtung zunächst auf solche Molekelbindungen zu beschränken, bei denen die Quantentheorie eine möglichst geringe Rolle spielt, nämlich auf die streng polaren Bindungen, die in der Hauptsache durch die elektrostatischen Anziehungen der Ionen zustande kommen. Kossel konnte eine große Menge qualitativer Resultate über die chemischen Kräfte auf diesem Wege gewinnen; für quantitative Überlegungen mußte man sich allerdings auf die einfachsten symmetrischen Gitter beschränken und auch dann nur solche Eigenschaften der Gitter ins Auge fassen, bei denen keine asymmetrische Beanspruchung und daher keine einseitige Deformation der Ionen möglich ist.

Es zeigte sich bald, daß viele mechanische, elektrische und optische Eigenschaften der Kristalle mit dem einfachen Ansatz, bei dem die Ionen als elektrische Punktladungen angesehen werden, nicht erfaßt

[1]) Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit und von Teilen der folgenden wurde auf der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig am 9. Februar vorgetragen.

werden können [z. B. der Unterschied der Elastizitätskonstanten $c_{12} - c_{44}$ bei gewissen regulären Kristallen, die piezo-elektrische Konstante, der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Reststrahl-Wellenlänge usw.] [1]); diese Diskrepanzen wurden auf Deformationen der Ionen zurückgeführt, und es konnte gezeigt werden, daß sie sich dadurch in der Tat formal beheben lassen [2]). Kossel selbst bemerkte, daß auch die chemische Valenztätigkeit mit der Deformation der Ionen im Zusammenhang steht, wobei er als Maß der Deformation die Lichtbrechung ansah [3]). In ganz anderer Richtung hat Debye die Deformierbarkeit der Atome zur Erklärung einer universellen Eigenschaft der Substanzen herangezogen, nämlich der van der Waalsschen Kohäsion der Gase [4]); es gelang ihm, quantitative Beziehungen zwischen der auch von ihm als Maß der Deformation betrachteten Refraktionskonstanten und der van der Waalsschen Kohäsionskonstanten abzuleiten. Qualitative Betrachtungen über den Zusammenhang von chemischer Konstitution und Drehungsvermögen spielen in der physikalischen und chemischen Literatur seit langer Zeit eine große Rolle. So hat z. B. Heydweiller [5]) seine ausführlichen Untersuchungen über das Brechungsvermögen elektrolytischer Lösungen unter gleichen Gesichtspunkten ausgeführt. Neuerdings ist das ganze Material besonders von Wasastjerna [6]) und von Fajans und Joos [7]) durch-

[1]) Siehe M. Born u. E. Bormann, Ann. d. Phys. **62**, 218, 1920. Siehe insbesondere S. 224.

[2]) M. Born, Phys. ZS. **19**, 539, 1918. Siehe insbesondere § 3.

[3]) W. Kossel, Sitzungsber. d. Bayr. Akad., math.-naturw. Kl., 1917, S. 127. Auf Grund der zitierten Arbeiten von Kossel und Born ist wohl eine Äußerung von Fajans und Joos in der nachher zu erwähnenden Abhandlung nicht ganz zutreffend, die dahin lautet, jene Arbeiten seien als ein Versuch anzusehen, die Bindungsart in Molekeln und Kristallen salzartiger Verbindungen auf eine rein elektrostatische Anziehung starrer Ionen zurückzuführen. Daß von den für Ionendeformation empfindlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften zunächst abgesehen wurde, beruhte auf der Erkenntnis, daß in energetischer Hinsicht die Coulombschen Kräfte jedenfalls als erste Annäherung zu gelten haben. Eine Berücksichtigung der auf den Deformationen beruhenden nächsten Näherung konnte erst erfolgen, wenn die Resultate der ersten Approximation hinreichend gesichert schienen und die Methoden zur Fortsetzung des Verfahrens ausgebildet waren.

[4]) P. Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920.

[5]) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 499, 1913; **48**, 681, 1915; **49**, 653, 1916; Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 722, 1914.

[6]) J. A. Wasastjerna, Comm. Fenn. **1**, 7, 1913, Nr. 37. Da uns die Originalarbeit nicht zugänglich war, haben wir das Referat von Kauffmann in den Phys. Ber. **5**, 226, 1924 benutzt.

[7]) K. Fajans, Die Naturwissenschaften **10**, 165, 1923; K. Fajans und G. Joos, Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur, ZS. f. Phys. **23**, 1—46, 1924. Die Autoren hatten die Freundlichkeit, uns Einblick in die Korrekturen zu geben.

gearbeitet worden; diese Autoren haben Tabellen für die Refraktionskonstanten der einzelnen Ionen aufgestellt. Fajans und Joos haben besonders das Ziel verfolgt, den Zusammenhang der Veränderlichkeit dieser Konstanten in verschiedenen Verbindungen des betrachteten Ions mit der Art der chemischen Bindung aufzuklären.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, den Begriff der Ionendeformation mit der Quantentheorie der Atome in Verbindung zu bringen und die so gewonnenen Zahlen dazu zu verwerten, quantitative Schlüsse auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der polar gebauten Substanzen zu ziehen.

Unter all den komplizierten Deformationen, die ein Ion unter der Einwirkung seiner Umgebung erleiden kann, ist die einfachste diejenige, welche unter der Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes zustande kommt. Als Maß derselben betrachten wir die „Deformierbarkeit“ $\alpha$, nämlich das Verhältnis des durch ein homogenes elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ erzeugten Momentes $\mathfrak{p}$ zur Größe des Feldes: $\mathfrak{p} = \alpha\mathfrak{E}$. Wir werden im wesentlichen nur solche Eigenschaften der Substanzen ins Auge fassen, bei denen $\alpha$ als eine dem Ion eigentümliche Konstante aufgefaßt werden kann (Deformationseffekte erster Ordnung). Ihnen gegenüber kann man einen großen Teil der Untersuchungen von Fajans und Joos dadurch kennzeichnen, daß sie die Effekte zweiter Ordnung studieren, die mit einer Änderung von $\alpha$ verbunden sind (z. B. den Übergang eines Ions aus der Lösung in das feste Salz oder den Gaszustand, die Verschiedenheit des $\alpha$-Wertes des Ions in verschiedenen Verbindungen).

Für die Bestimmung der $\alpha$-Werte gehen wir von einer neuen Methode aus, die den Zusammenhang zwischen der Deformierbarkeit der Ionen mit den Konstanten der Serienspektren benutzt. Als wichtiges Nebenresultat ergibt sich dabei ein neuer Beleg für die von der Theorie der Zeemaneffekte geforderte Halbzahligkeit der azimutalen Quantenzahl $k$. Unter Heranziehung der Refraktionen der Edelgase und der Salze stellen wir eine Tabelle der $\alpha$-Werte der edelgasähnlichen Ionen auf, bei der sich ein einfaches Gesetz für die Abhängigkeit von der Kernladungszahl ergibt. Als Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Tabellen berechnen wir die Sublimationswärme zweiatomiger Salze und alle wichtigen Eigenschaften der Salzdampfmolekeln. In folgenden Arbeiten sollen kompliziertere molekulare Gebilde in ähnlicher Weise untersucht werden.

§ 1. Abhängigkeit der Rydbergkorrektion von der Deformierbarkeit des Atomrumpfes. Die Terme der Serien-

spektren lassen sich bekanntlich in ihrer Abhängigkeit von der Laufzahl (Hauptquantenzahl) durch die Annahme eines zentralsymmetrischen Kraftfeldes mit beträchtlicher Genauigkeit darstellen [1]). Hierbei sind nach Schrödinger[2]) und Bohr[3]) zwei Arten von Bahnen des Leuchtelektrons zu unterscheiden, solche, die ganz außerhalb des Atomrumpfes verlaufen (Bahnen erster Art), und solche, die in den Rumpf eindringen (Bahnen zweiter Art oder Tauchbahnen). Für die Bahnen erster Art kann man das Zentralfeld nach Potenzen von $1/r$ entwickeln [4]); im folgenden werden wir nur mit diesem Fall zu tun haben.

Wir wollen nur solche Spektren betrachten, bei denen der Rumpf edelgasartig ist; also z. B. Spektren von Na, $Mg^{+}$, $Al^{++}$, $Si^{+++}$ und die analogen Reihen.

Wir diskutieren jetzt die wichtigsten Möglichkeiten für die Abweichungen des einen solchen Rumpf umgebenden Feldes vom Coulombschen Feld.

Zunächst weiß man aus der Gittertheorie, daß die Entwicklung des Potentials eines edelgasähnlichen Rumpfes wegen seiner Würfelsymmetrie mit dem Gliede $r^{-6}$ anfängt; niedrigere Potenzen können in merklichem Betrage nicht vorkommen, soweit die Rückwirkung des Leuchtelektrons auf den Rumpf vernachlässigt wird. Sobald man diese aber in Rechnung setzt, erhält man, wie leicht zu sehen, ein Glied mit $r^{-4}$; dieses hat Bohr bereits zur Abschätzung der Größenordnung der Rydbergkorrektion bei Lithium benutzt. Man darf nämlich annehmen, daß der Rumpf in einem äußeren homogenen, elektrischen Felde $\mathfrak{E}$ ein elektrisches Moment $p = \alpha |\mathfrak{E}|$ bekommt; diese Konstante $\alpha$ hängt in einfacher Weise mit der Dielektrizitätskonstante zusammen. Wenn nun das Leuchtelektron hinreichend weit vom Rumpf entfernt ist, kann man das von ihm erregte Feld $|\mathfrak{E}| = \frac{e}{r^2}$ im Bereich des Rumpfes als homogen betrachten. Man erhält also ein Moment $p = \frac{\alpha e}{r^2}$. Dieses Moment übt wieder eine Anziehungskraft auf das Leuchtelektron im Betrage von $\frac{2pe}{r^3} = \frac{2\alpha e^2}{r^5}$ aus; ihr Potential ist $-\frac{\alpha e^2}{2r^4}$.

---

[1]) S. E. Fues, ZS. f. Phys. **11**, 364, 1922 und **12**, 1, 1922.
[2]) E. Schrödinger, ebenda **4**, 347, 1921.
[3]) N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923.
[4]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 1922, Zusatz 18, S. 721.

Wir wollen nun diese beiden niedersten Glieder

$$\frac{b_4}{r^4} + \frac{b_5}{r^5} \tag{1}$$

ins Auge fassen und zunächst die ihnen entsprechende Serienformel ausrechnen. Nach der Theorie der säkularen Störungen erzeugen diese beiden Glieder eine Zusatzenergie zur Energie der Keplerbewegung, die man durch Mittelung über die ungestörte Bewegung erhält:

$$b_4 \overline{\frac{1}{r^4}} + b_5 \overline{\frac{1}{r^5}}.$$

Ist $Z$ die effektive Kernladung (Ladung des Rumpfes: $Na|Z = 1$, $Mg^+|Z = 2$, $Al^{++}|Z = 3$ usw.), $a_H$ der Radius der einquantigen Wasserstoffbahn, $n$ die Hauptquantenzahl und $k$ die azimutale Quantenzahl, so erhält man in bekannter Weise:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\frac{1}{r^4}} &= \frac{3 - \frac{k^2}{n^2}}{2 a_H^4 n^3 k^5} Z^4, \\ \overline{\frac{1}{r^5}} &= \frac{5 - \frac{3k^2}{n^2}}{2 a_H^5 n^3 k^7} Z^5. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Energie $W$ ist also bestimmt durch

$$W = -\frac{RhZ^2}{n^2} + b_4 \frac{3 - \frac{k^2}{n^2}}{2 a_H^4 n^3 k^5} Z^4 + b_5 \frac{5 - \frac{3k^2}{n^2}}{2 a_H^5 n^3 k^7} Z^5.$$

Wir schreiben das in der Rydberg-Ritzschen Form:

$$-\frac{W}{Rh} = \frac{Z^2}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2}, \tag{3}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{3 Z^2 b_4}{4 Rh k^5 a_H^4} + \frac{5 Z^3 b_5}{4 Rh k^7 a_H^5}, \\ \delta_2 &= -\frac{Z^2 b_4}{4 Rh k^3 a_H^4} - \frac{3 Z^3 b_5}{4 Rh k^5 a_H^5} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

sind.

Wir wollen nun die Größenordnung von $b_5$ aus den durch die Gittertheorie bekannten Dimensionen der Ionen abschätzen. Das Potential eines neutralen Elektronenwürfels, dessen Mittelpunkt (acht-

fach geladener Kern) im Koordinaten-Nullpunkt liegt und dessen Kanten den Koordinatenachsen parallel laufen, lautet in erster Näherung [1]):

$$\frac{14}{9} e a^4 \frac{5(x^4 + y^4 + z^4) - 3r^4}{r^9},$$

wo $a$ die halbe Diagonale des Würfels ist. Der Mittelwert dieses Ausdrucks über alle Lagen des Aufpunkts auf einer um den Nullpunkt geschlagenen Kugel ist Null. Nun weiß man aus den Zeemaneffekten, daß der Rumpf einen Drehimpuls hat, also mit relativ hoher Frequenz rotiert. Es wird sich daher der Einfluß der elektrostatischen Kräfte des Elektronenwürfels zum großen Teile wegmitteln. Um den maximalen Einfluß abzuschätzen, betrachten wir Lagen des Aufpunktes in einer der auf den Koordinatenachsen senkrechten Symmetrieebenen (z. B. in der $xy$-Ebene; $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$), wo das Potential den Ausdruck

$$\frac{14}{9} \frac{a^4 e}{r^5} (10\cos^4\varphi - 3)$$

hat, und nehmen an, daß die Rotation des Rumpfes um die $z$-Achse erfolgt. Dann ist die mittlere Energie auf das äußere Elektron (Ladung $-e$):

$$-\frac{7}{6} \frac{a^4}{r^5} e^2,$$

also hat man

$$b_5 = -\frac{7}{6} a^4 e^2.$$

Die entsprechenden Ausdrücke von $\delta_1$ und $\delta_2$ sind:

$$\delta'_1 = -\frac{35}{12} \frac{Z^3}{k^7} \left(\frac{a}{a_H}\right)^4,$$

$$\delta'_2 = +\frac{7}{4} \frac{Z^3}{k^5} \left(\frac{a}{a_H}\right)^4.$$

Für die Größe $a$ benutzen wir die Ergebnisse von Fajans, Grimm und Herzfeld [2]), die $a$ aus den Dimensionen und Energien der Salzgitter bestimmt haben. Für $Na^+$ geben diese an: $a = 0{,}517 \cdot 10^{-8}$ cm, also mit $Z = 1$

$$\delta'_1 = -\frac{2{,}63}{k^7}, \quad \delta'_2 = \frac{1{,}57}{k^5}.$$

---

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230, 1918.

[2]) K. Fajans und H. Grimm, ZS. f. Phys. **2**, 299, 1920; K. Fajans und K. F. Herzfeld, ebenda **2**, 309, 1920; siehe auch A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 2. Kap., § 7, S. 132.

Schon bei den $d$-Termen [$k = 3$ bzw.[1]) $\frac{5}{3}$], erst recht bei den $f$-Termen ($k = 4$ bzw. $\frac{7}{3}$) und den höheren sind diese Werte $\delta'_1$, $\delta'_2$ klein gegen die beobachteten.

Da es sich überdies wohl um obere Grenzen handelt, so werden wir versuchsweise die Glieder mit $b_5$ bei den weit außen verlaufenden Bahnen weglassen. Wieweit dies berechtigt ist, kann man an dem empirischen Material selbst kontrollieren. Denn nach unseren Formeln muß bei Weglassung des $b_5$-Gliedes

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = -\frac{k^2}{3} \tag{5}$$

sein; nur wenn das annähernd der Fall ist, halten wir die Bestimmung von $\delta_1$ und $\delta_2$ aus dem vom induzierten Dipol herrührenden Gliede mit $b_4$ für berechtigt.

Wir haben oben die potentielle Energie der Dipolwirkung auf das äußere Elektron zu $-\frac{\alpha e^2}{2r^4}$ berechnet, also ist

$$b_4 = -\frac{\alpha e^2}{2}. \tag{6}$$

Wir legen demnach den folgenden Rechnungen die aus (4) und (6) entstehenden Formeln

$$\delta_1 = -\frac{3 Z^2 e^2 \alpha}{8 Rh a_H^4 k^5}, \quad \delta_2 = \frac{Z^2 e^2 \alpha}{8 Rh a_H^4 k^3}$$

zugrunde; wir vereinfachen diese noch, indem wir

$$\frac{e^2}{2 a_H} = Rh$$

einsetzen. Dann wird:

$$\delta_1 = -\frac{3 Z^2 \alpha}{4 a_H^3 k^5}, \quad \delta_2 = \frac{Z^2 \alpha}{4 a_H^3 k^3}. \tag{7}$$

Wir stellen jetzt die für die folgenden Rechnungen benutzten spektroskopischen Daten zusammen:

Tabelle 1.

| | | Li | Na | $Mg^+$ | $Al^{++}$ | $Si^{+++}$ | K | $Ca^+$ | Rb | $Sr^+$ | Cs | $Ba^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | $-\delta_1$ . . | 0,049 | $T$ | $T$ | $T$ | $T$ | $T$ | $T$ | $T$ | $T$ | $T$ | $T$ |
| | $\delta_2$ . . | 0,031 | | | | | | | | | | |
| $d$ | $-\delta_1$ . . | — | 0,015 | 0,045 | 0,070 | 0,089 | 0,25 | $T$ | 0,35 | $T$ | 0,48 $T$? | $T$ |
| | $\delta_2$ . . | — | 0,036 | 0,10 | 0,18 | 0,21 | 0,80 | | 0,99 | | 0,08 | |
| $f$ | $-\delta_1$ . . | — | 0,0020 | 0,0044 | 0,0055 | 0,0066 | 0,009 | 0,027 | 0,036 | 0,055 | 0,032 | $T$ |
| | $\delta_2$ . . | — | 0,0064 | 0,016 | 0,020 | 0,032 | 0,035 | 0,16 | 0,35 | 0,26 | 0,16 | |

[1]) Auf die Frage der Ganz- oder Halbzahligkeit von $k$ kommen wir unten zurück.

Die Zahlen sind im allgemeinen den Tabellen von Paschen und Götze und denen von Fowler entnommen. Die Berechnung der Korrektionen $\delta_1$, $\delta_2$ aus den dort angegebenen Termwerten erweist sich als sehr unsicher, sobald die Werte etwa 0,01 unterschreiten. Bei den *d*-Termen von Li z. B. zeigen die bei Paschen-Götze angegebenen Termgrößen einen so unvernünftigen Gang, daß sich daraus überhaupt keine $\delta_1$, $\delta_2$-Werte ableiten lassen [1]). Bei den *f*-Termen von Na, $Mg^+$, $Al^{++}$, $Si^{+++}$ sind die Korrektionen der Arbeit von Fowler [2]) entnommen und wir möchten annehmen, daß sie trotz ihrer Kleinheit recht sicher sind.

Allgemein kann man vorsichtig die Genauigkeit aller in der Tabelle 1 angegebenen Korrektionen auf etwa 15 Proz. schätzen.

Das Zeichen *T* in der Tabelle 1 bedeutet „Tauchbahn".

Wenn man aus den Angaben der Tabelle 1 die $\alpha$-Werte berechnen will, so muß man sich entscheiden, ob man die azimutale Quantenzahl *k* ganzzahlig annimmt, wie es bisher am gebräuchlichsten war, oder halbzahlig, wofür die Zeemaneffekte sprechen. Je nach dieser Entscheidung erhält man ein verschiedenes Verhältnis $\delta_2/\delta_1$ nach Formel (5). Die folgende Tabelle zeigt die theoretischen und die empirischen Werte dieses Quotienten $-\frac{\delta_2}{\delta_1}$:

Tabelle 2.

| $-\delta_2/\delta_1$ | $k^2/3$ *k* ganzz. | $k^2/3$ *k* halbz. | Li | Na | $Mg^+$ | $Al^{++}$ | $Si^{+++}$ | K | $Ca^+$ | Rb | $Sr^+$ | Cs | $Ba^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *p* . . . | 1,33 | 0,75 | 0,63 | *T* | *T* | *T* | *T* | *T* | *T* | *T* | *T* | *T* | *T* |
| *d* . . . | 3 | 2,08 | — | 2,4 | 2,2 | 2,6 | 2,4 | 3,2 | *T* | 2,8 | *T* | 0,06 ?! | *T* |
| *f* . . . | 5,33 | 4,08 | — | 3,2 | 3,6 | 3,6 | 4,8 | 3,9 | 5,9 ? | 9,8 ? | 4,7 | 5,0 | *T* |

Man sieht, daß, soweit es bei der Ungenauigkeit der Daten erwartet werden kann, das Verhältnis $\delta_2/\delta_1$ im allgemeinen richtig herauskommt; unsere Grundannahme: nahezu alleinige Wirksamkeit des Dipolpotentials, wird dadurch gerechtfertigt; die herausfallenden Werte haben wir durch Fragezeichen gekennzeichnet, was nur bedeuten soll, daß sie sich mit dem Dipolpotential $\sim r^{-4}$ nicht darstellen lassen.

[1]) So ist z. B. der Li-Term 8*d* auf $^1/_{100}\,cm^{-1}$ angegeben, während der Vergleich mit dem Wasserstoffspektrum zeigt, daß schon die 10000 mal größere Stelle ($100\,cm^{-1}$) falsch sein muß.

[2]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **103**, 413, 1923.

Eine Entscheidung für ganz- oder halbzahlige $k$ ist aus der Tabelle 2 wohl kaum zu treffen. Wir rechnen im folgenden zunächst mit beiden Annahmen. Man erhält so:

Tabelle 3.

| $\alpha \cdot 10^{24}$ | $Li^+$ | $Na^+$ | $Mg^{++}$ | $Al^{+++}$ | $Si^{++++}$ | $K^+$ | $Ca^{++}$ | $Rb^+$ | $Sr^{++}$ | $Cs^+$ | $Ba^{++}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k$ ganzz. . . | 0,314 | 0,405 | 0,23 | 0,125 | 0,083 | 1,68 | ? | ? | 2,74 | 6,48 ? | ? |
| $k$ halbz. . . | 0,075 | 0,21 | 0,12 | 0,065 | 0,043 | 0,87 | ? | ? | 1,42 | 3,36 ? | ? |

Die Zahlen sind aus den $f$-Termen berechnet, mit Ausnahme von Li, wo der $p$-Term benutzt ist; ferner sind die $\delta_1$-Werte zugrunde gelegt worden, weil diese wohl genauer als die $\delta_2$-Werte sind. Man sieht, daß vom $Na^+$ aufwärts die ganzzahlige Wahl von $k$ etwa doppelt so große Werte für $\alpha$ liefert als die halbzahlige.

§ 2. Deformierbarkeit und Refraktionskonstante der Edelgase und der Salze. Das in Tabelle 1 zusammengestellte Material erweitern wir nun durch die Deformationskonstanten der Edelgase, die man aus ihrem Brechungsvermögen berechnen kann. Ist $n$ der Grenzwert des Brechungsindex für unendlich lange Wellen, $N$ die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit, so gilt die Lorentz-Lorenzsche Formel

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \tag{8}$$

Bei einatomigen Gasen ist $n^2$ mit der Dielektrizitätskonstante identisch. Wir wollen aber nicht die elektrisch gemessene Dielektrizitätskonstante benutzen, sondern ziehen es vor, aus den optischen Messungen des Brechungsindex $n_\lambda$ den Grenzwert $n$ für unendlich lange Wellen nach der Formel

$$n_\lambda = n + \frac{a}{\lambda^2} \tag{8a}$$

zu extrapolieren. Nach den Angaben von Landolt-Börnstein erhält man:

Tabelle 4.

| | He | Ne | A | Kr | X |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha \cdot 10^{24}$ . . | 0,202 | 0,392 | 1,629 | 2,46 | 4,00 |

Diese Zahlen kann man benutzen, um zwischen der halbzahligen oder ganzzahligen Wahl von $k$ zu entscheiden. Die Deformier-

barkeit $\alpha$ muß natürlich innerhalb jeder Periode mit wachsender Kernladungszahl abnehmen; tatsächlich sieht man das auch deutlich in der Reihe $Na^+$, $Mg^{++}$, $Al^{+++}$, $Si^{++++}$ der Tabelle 3. Würde man nun $k$ ganzzahlig wählen, so würden die Edelgase sich nicht richtig an die Ionen anschließen; z. B. hätte man für $k$ ganzzahlig

| | He | $Li^+$ | Ne | $Na^+$ | A | $K^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha \cdot 10^{24}$ | 0,202 | 0,314 | 0,392 | 0,405 | 1,629 | 1,68, |

also stets die verkehrte Reihenfolge. Dagegen wird für $k$ halbzahlig

| | He | $Li^+$ | Ne | $Na^+$ | A | $K^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha \cdot 10^{24}$ | 0,202 | 0,075 | 0,392 | 0,21 | 1,629 | 0,87 |

die Reihenfolge und auch der Abfall der Größe richtig.

Wir erhalten also das wichtige Resultat:

Aus den Deformationskonstanten der Edelgase und der edelgasähnlichen Ionen folgt die Halbzahligkeit der Quantenzahl $k$[1]).

Weiteres Material gewinnen wir mit Hilfe der Refraktion der Salze. Diese setzt sich aus zwei Anteilen zusammen; der erste beruht auf der Verschiebung der Ionen im Gitter als ganze, der zweite auf der Deformation der einzelnen Ionen. Der erste Anteil liefert den Anstieg des Brechungsexponenten beim Durchgang durch die ultrarote Eigenfrequenz des Gitters (Reststrahl) und läßt sich leicht abtrennen; um den zweiten Anteil (Ionendeformation) rein zu bekommen, hat man einfach den Brechungsindex $n$ vom Sichtbaren bis ins kurzwellige Ultrarot zu nehmen bis zu der Stelle, wo sich das erneute Absinken, verursacht durch die Reststrahlfrequenz, bemerkbar macht, und ihn durch eine einfache Dispersionsformel, wie (8a), darzustellen. Die Größe $n$ bestimmt die Summe der Deformationskonstanten der einzelnen Ionen $\Sigma\alpha$ des Salzes wieder durch die Formel[2]) (8), wobei man $N$ durch die Gitterkonstante $\delta$ ausdrücken kann.

Wir entnehmen die $\delta$-Werte der Zusammenstellung in dem Buche von Ewald[3]), die Brechungsindizes der Alkalihaloide einer

---

[1]) Dieser Schluß hängt offenbar wesentlich von der Möglichkeit ab, die Quantenzahl $k$ in Analogie zur Theorie der mehrfach periodischen Systeme mit dem mechanischen Impulsmoment des Elektrons zu identifizieren und die Mechanik im Sinne der Gleichungen (2) anzuwenden. Ob sich die wirkliche Quantenzahl später einmal als ganz herausstellen wird, kann hierdurch nicht entschieden werden.

[2]) Die Gültigkeit der Formel (8) bei Kristallen ist auf kubische Gitter beschränkt, wo der Einfluß der Nachbarionen auf ein Ion durch die „Lorentzsche Kraft" $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ dargestellt ist (s. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, § 43, S. 773. Leipzig 1923).

[3]) P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923.

Arbeit von Spangenberg [1]), der sie für die drei Linien $H_\alpha (\lambda = 656)$, $Na\,D\,(\lambda = 589)$, $H_\beta (\lambda = 486)$ gemessen hat. Die Extrapolation auf $n (\lambda = \infty)$ haben wir graphisch ausgeführt (in einigen zweifelhaften Fällen zur Kontrolle mit der Methode der kleinsten Quadrate).

Tabelle 5.

| $\delta \cdot 10^8$ | F | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| Li . . . . . | 4,02 | 5,14 | 5,49 | 6,06 [2]) |
| Na . . . . . | 4,63 | 5,63 | 5,97 | 6,48 |
| K . . . . . | 5,38 | 6,26 | 6,59 | 7,08 |
| Rb . . . . . | 3,66 [3]) | 6,57 | 6,90 | 7,33 |
| Cs . . . . . | 6,02 | 4,10 [3]) | 4,30 [3]) | 4,56 [3]) |

Tabelle 6.

| $n$ | F | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| Li . . . . . | 1,3846 | 1,6360 | 1,742 | 1,883 |
| Na . . . . . | 1,3198 | 1,5255 | 1,608 | 1,718 |
| K . . . . . | 1,3547 | 1,4725 | 1,534 | 1,625 |
| Rb . . . . . | 1,3897 [3]) | 1,476 | 1,528 | 1,607 |
| Cs . . . . . | 1,4683 | 1,620 [3]) | 1,669 [3]) | 1,739 [3]) |

Hieraus berechnen wir folgende $\Sigma\alpha$-Werte:

Tabelle 7.

| $\Sigma\alpha \cdot 10^{24}$ | F | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| Li . . . . . | 0,923 | 2,92 | 3,98 | 6,10 |
| Na . . . . . | 1,180 | 3,26 | 4,37 | 6,41 |
| K . . . . . | 2,02 | 4,12 | 5,32 | 7,48 |
| Rb . . . . . | 2,78 | 4,78 | 6,04 | 8,11 |
| Cs . . . . . | 3,62 | 5,79 | 7,10 | 9,15 |

Aus den ersten drei Horizontalreihen dieser Tabelle finden wir durch Abziehen der aus Tabelle 3 entnommenen $\alpha$-Werte von Li, Na, K je drei $\alpha$-Werte für die Halogenionen:

Tabelle 8.

| $\alpha \cdot 10^{24}$ | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $J^-$ |
|---|---|---|---|---|
| aus dem Li-Salz . . | 0,848 | 2,84 | 3,90 | 6,02 |
| „ „ Na- „ . . | 0,97 | 3,05 | 4,16 | 6,20 |
| „ „ K- „ . . | 1,15 | 3,25 | 4,45 | 6,61 |
| Mittel | 0,99 | 3,05 | 4,17 | 6,28 |

[1]) K. Spangenberg, ZS. f. Kristallogr. 57, 517, 1923.

[2]) Eine zweite Angabe von Davey ($\delta = 7{,}074 \cdot 10^{-8}$) stimmt nicht mit dem aus der Dichte (4,061) berechneten Werte ($\delta = 6{,}01 \cdot 10^{-8}$).

[3]) Dieses Gitter ist vom CsCl-Typ.

Die Zahlen jeder Spalte zeigen einen systematischen Gang, der darauf zurückzuführen ist, daß die Ionen in den verschiedenen Gittern nicht vollständig gleich sind, sondern selbst eine allseitige Kompression oder Dilatation erfahren. Es ist dies einer der Effekte, die Fajans und Joos in ihrer zitierten Arbeit genauer untersuchen, die aber für den Zweck der vorliegenden Arbeit als „Effekte zweiter Ordnung" unberücksichtigt bleiben sollen. Von diesem Standpunkte aus bilden wir die Mittelwerte jeder Spalte.

Die so gefundenen Mittel für Halogenionen ziehen wir von den Zahlen der Tabelle 7 zeilenweise ab und erhalten dadurch $\alpha$-Werte für die Alkaliionen, von denen die ersten drei zur Kontrolle unserer früheren Zahlen dienen, während die letzten beiden für $Rb^+$, $Cs^+$ neu sind.

Tabelle 9.

| $\alpha \cdot 10^{24}$ | Aus dem F-Salz | Aus dem Cl-Salz | Aus dem Br-Salz | Aus dem J-Salz | Mittel | Aus dem Spektrum |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ . . . . . | — 0,07 | — 0,13 | — 0,19 | — 0,18 | — 0.14 | 0,075 |
| $Na^+$ . . . . . | 0,19 | 0,21 | 0,20 | 0,13 | 0,18 | 0,21 |
| $K^+$ . . . . . | 1,03 | 1,07 | 1,15 | 1,20 | 1,11 | 0,87 |
| $Rb^+$ . . . . . | 1,79 | 1,73 | 1,87 | 1,83 | 1,81 | — |
| $Cs^+$ . . . . . | 2,63 | 2,74 | 2,93 | 2,87 | 2,79 | (3,36?) |

Daß der $\alpha$-Wert für Li hier negativ herauskommt, beruht auf seiner Kleinheit im Verhältnis zu den gesamten $\alpha$-Werten der Salze und auf dem soeben erwähnten Gang in den Spalten von Tabelle 8.

Wir stellen die Resultate noch einmal zusammen [1]).

Tabelle 10.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha \cdot 10^{24}$ = | | He | $Li^+$ | | | |
| | | 0,202 | 0,075 | | | |
| | $F^-$ | Ne | $Na^+$ | $Mg^{++}$ | $Al^{+++}$ | $Si^{++++}$ |
| $\alpha \cdot 10^{24}$ = | 0,99 | 0,392 | 0,21 | 0,12 | 0,065 | 0,043 |
| | $Cl^-$ | A | $K^+$ | | | |
| $\alpha \cdot 10^{24}$ = | 3,05 | 1,629 | 0,87 | | | |
| | $Br^-$ | Kr | $Rb^+$ | $Sr^{++}$ | | |
| $\alpha \cdot 10^{24}$ = | 4,17 | 2,46 | 1,81 | 1,42 | | |
| | $J^-$ | X | $Cs^+$ | | | |
| $\alpha \cdot 10^{24}$ = | 6,28 | 4,00 | 2,79 | | | |

[1]) In Anbetracht der Vernachlässigung jener mehrfach genannten „Effekte zweiter Ordnung" begnügen wir uns mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. Bei den Metallen ziehen wir die spektroskopischen $\alpha$-Werte vor, soweit sie vorhanden sind. Das große Material über Refraktion von Ionen in Lösungen, das besonders von Heydweiller und seinen Schülern gesammelt worden ist, haben wir unberücksichtigt gelassen. Man findet es ausführlich diskutiert in der zitierten Arbeit von Fajans und Joos.

§ 3. Abhängigkeit der Deformation von der Kernladung. Die Zahlen der Tabelle 10 zeigen einen sehr regelmäßigen Gang; man erkennt die Zunahme der Festigkeit der Elektronenhülle mit wachsender Kernladung, und man sieht auch deutlich die Abnahme der Festigkeit in den höheren Perioden.

Über die Änderung der Festigkeit innerhalb einer Periode, d. h. die Abhängigkeit des $\alpha$ von der Atomnummer $Z$, gibt es kein streng gültiges Gesetz. Für den einfachen Fall des Bohrschen Heliummodells hat Kramers[1]) die Polarisierbarkeit berechnet und gefunden, daß $\alpha$ proportional der dritten Potenz des Radius der deformierbaren Elektronenschale, also etwa umgekehrt proportional der dritten Potenz der effektiven Kernladungszahl $Z_{\text{eff.}}$ ist. Dieses Gesetz

$$\alpha = C . Z_{\text{eff.}}^{-3} \tag{9}$$

dürfte weitgehend unabhängig von dem speziellen Modell sein. Dazu führt z. B. folgende grobe Dimensionsbetrachtung: $\alpha$ hat die Dimension eines Volumens, wird also proportional $a^3$ sein, wenn $a$ der Radius der äußeren Schale ist, auf deren Deformation es hauptsächlich ankommt; $a$ ist aber umgekehrt proportional zu $Z_{\text{eff.}}$.

Man kann nun zeigen, daß dieses Gesetz tatsächlich recht genau zutrifft, wenn man eine vernünftige Wahl der effektiven Kernladung trifft. Bei He und $Li^+$ sind nur die beiden $K(1_1)$-Elektronen vorhanden, die den deformierbaren Rumpf bilden. Man wird daher erwarten, daß ungefähr für He $Z_{\text{eff.}} = 2$, für Li $Z_{\text{eff.}} = 3$ zu setzen ist.

In den höheren Perioden hängt die Deformierbarkeit hauptsächlich von den am weitesten nach außen dringenden Elektronenbahnen ab; eine genaue theoretische Berechnung der Abschirmungszahl ist natürlich unausführbar. Einen Anhaltspunkt hat man in den Abschirmungszahlen, die man zur Darstellung der Röntgenterme (Ablösungsarbeit eines Elektrons aus der Edelgaskonfiguration) gebraucht. Für die zweite Periode läßt sich diese Zahl aus den Angaben von Bohr und Coster[2]) relativ genau berechnen. Die folgende Tabelle enthält die von ihnen angegebenen Werte für die Quadratwurzeln aus den (in Einheiten der Rydbergzahl) gemessenen Termen für die ersten Glieder der $L$-Reihe, ergänzt durch den von Hertz[3]) bestimmten Wert für Ne:

Tabelle 11.

| | Ne | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Z =$ | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| $\sqrt{\frac{T}{R}} =$ | 1,26 | — | 1,87 | 2,28 | — | 3,15 | 3,44 | 3,84 |

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923.
[2]) N. Bohr und D. Coster, ebenda **12**, 342, 1923.
[3]) G. Hertz, ebenda **18**, 307, 1923.

Sucht man nun diese Terme in der Form

$$\frac{T}{R} = A(Z-\gamma)^2$$

darzustellen, so findet man mit der Methode der kleinsten Quadrate $\gamma = 6{,}8$.

Wir haben gefunden, daß zur Darstellung der $\alpha$-Werte die Abschirmungszahl $\gamma = 6$ am besten paßt.

Für die folgenden Perioden sind die Röntgenterme zur quantitativen Bestimmung von $\gamma$ nicht zu brauchen; doch haben wir uns an der bekannten Figur von Bohr und Coster überzeugt, daß die von uns zur Darstellung der $\alpha$-Werte gewählten Abschirmungszahlen auch für die Röntgenterme ungefähr richtig sind. Wir wählen:

| | $\gamma$ | | $\gamma$ |
|---|---|---|---|
| $K$-Schale . . . . . | 0 | $N$-Schale . . . . . | 28 |
| $L$- „ . . . . . | 6 | $O$- „ . . . . . | 46 |
| $M$- „ . . . . . | 13 | | |

Damit erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 12.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | He | $Li^+$ | $Be^{++}$ | $B^{+++}$ | | |
| $Z_{eff.}$ . . . . | | | 2 | 3 | 4 | 5 | | Mittel von $C$: 1,82 |
| $10^{24}\alpha$ . . . | | | 0,202 | 0,075 | | | | |
| $C = \alpha Z_{eff.}^3$ . | | | 1,616 | 2,02 | | | | |
| $10^{24}\alpha_{ber.}$ . . | | | 0,228 | 0,067 | 0,028 | 0,0145 | | |
| | $O^{--}$ | $F^-$ | Ne | $Na^+$ | $Mg^{++}$ | $Al^{+++}$ | $Si^{++++}$ | |
| $Z_{eff.}$ . . . . | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Mittel von $C$: 24,7 |
| $10^{24}\alpha$ . . . | | 0,99 | 0,392 | 0,21 | 0,12 | 0,065 | 0,043 | |
| $C = \alpha Z_{eff.}^3$ . | | 26,8 | 25,1 | 26,2 | 25,9 | 22,3 | 22,0 | |
| $10^{24}\alpha_{ber.}$ . . | (3,1) | 0,91 | 0,386 | 0,197 | 0,114 | 0,072 | 0,048 | |
| | $S^{--}$ | $Cl^-$ | A | $K^+$ | $Ca^{++}$ | $Sc^{+++}$ | $Ti^{++++}$ | |
| $Z_{eff.}$ . . . . | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Mittel von $C$: 196 |
| $10^{24}\alpha$ . . . | | 3,05 | 1,63 | 0,87 | | | | |
| $C = \alpha Z_{eff.}^3$ . | | 195 | 204 | 188 | | | | |
| $10^{24}\alpha_{ber.}$ . . | (7,25) | 3,06 | 1,57 | 0,91 | 0,57 | 0,38 | 0,27 | |
| | $Se^{--}$ | $Br^-$ | Kr | $Rb^+$ | $Sr^{++}$ | $Y^{+++}$ | $Zr^{++++}$ | |
| $Z_{eff.}$ . . . . | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Mittel von $C$: 1380 |
| $10^{24}\alpha$ . . . | | 4,17 | 2,46 | 1,81 | 1,42 | | | |
| $C = \alpha Z_{eff.}^3$ . | | 1430 | 1260 | 1320 | 1420 | | | |
| $10^{24}\alpha_{ber.}$ . . | 6,4 | 4,04 | 2,70 | 1,90 | 1,38 | 1,04 | 0,80 | |
| | $Te^{--}$ | $J^-$ | X | $Cs^+$ | $Ba^{++}$ | $La^{+++}$ | $Ce^{++++}$ | |
| $Z_{eff.}$ . . . . | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Mittel von $C$: 2080 |
| $10^{24}\alpha$ . . . | | 6,28 | 4,00 | 2,79 | | | | |
| $C = \alpha Z_{eff.}^3$ . | | 2150 | 2050 | 2085 | | | | |
| $10^{24}\alpha_{ber.}$ . . | 9,6 | 6,05 | 4,05 | 2,85 | 2,08 | 1,56 | 1,20 | |

Hierin sind aus den vorher bestimmten $\alpha$-Werten (Tab. 10) die Koeffizienten $C = \alpha Z_{\text{eff.}}^3$ berechnet, dann aus diesen die Mittel gebildet und mit deren Hilfe die $\alpha$-Werte zurückberechnet und für die benachbarten Ionen extrapoliert. Die Extrapolation nach wachsender Kernladung scheint uns recht sicher, die nach abnehmender aber bedenklich, vor allem bei $O^{--}$ und $S^{--}$, deren $\alpha$-Werte sicherlich in Wirklichkeit erheblich kleiner sind (siehe unten). Fig. 1 veranschaulicht die Tabelle 12; die Abhängigkeit zwischen $Z_{\text{eff.}}$ und $\alpha$ nach Formel (9) wird dabei in logarithmischer Skala durch gerade Linien mit der Neigung $tg\,\varphi = -3$ dargestellt. Wir haben unsere Zahlen mit denen von Wasastjerna[1]), sowie denen von Fajans und Joos[2]) verglichen, die zu diesem Zwecke mit $\frac{4\pi N}{3}$ ($N$ Loschmidtsche Zahl pro Mol) zu dividieren sind. Wir fanden dabei, daß keine besonders auffälligen Abweichungen vorliegen; die Unterschiede sind zum Teil zweifellos reell und beruhen auf dem verschiedenen Ursprung

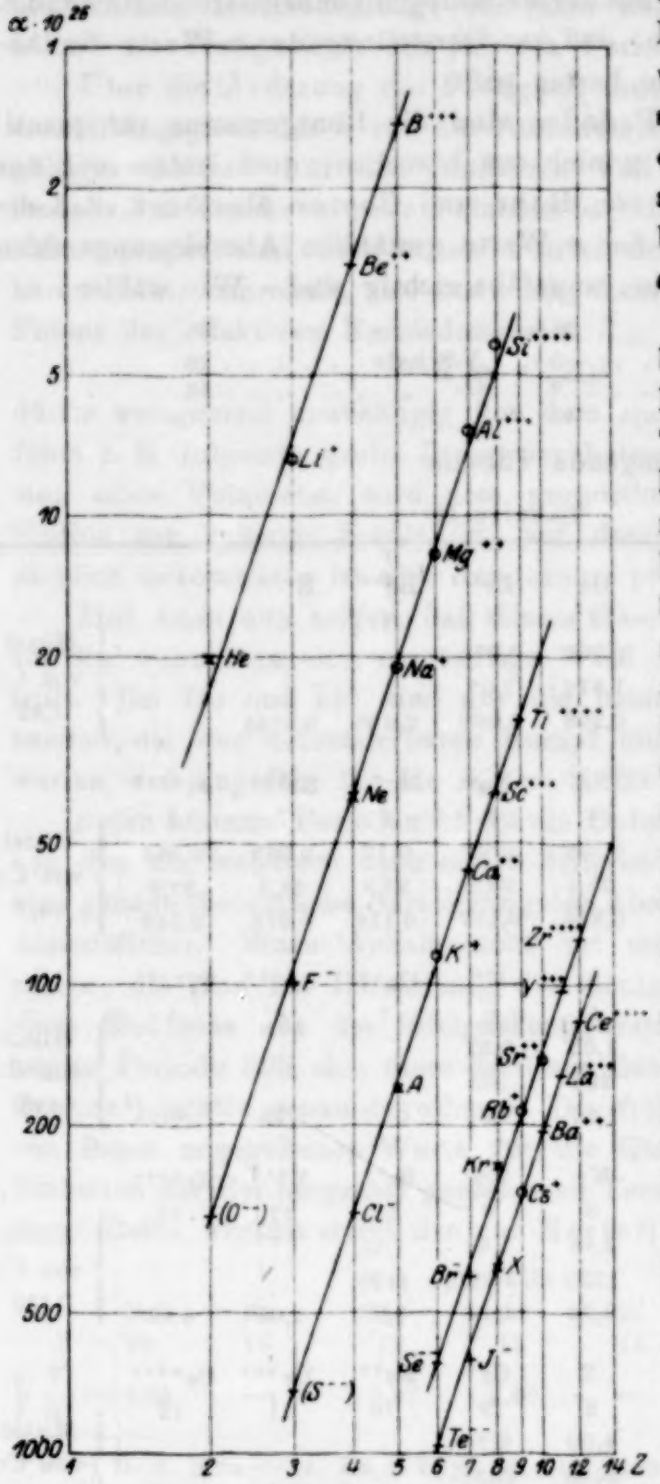



Fig. 1.

[1]) J. A. Wasastjerna, l. c.

[2]) K. Fajans u. G. Joos, l. c.

der Zahlen, vor allem darauf, daß die zitierten Forscher die Refraktion der Lösungen besonders stark benutzten. Ein Teil des Unterschiedes kommt auch daher, daß wir auf unendlich lange Wellen extrapoliert haben, während Fajans und Joos die Natrium-*D*-Linie zugrunde legen. Für die von uns betrachteten „Effekte erster Ordnung" spielen die Unterschiede keine wesentliche Rolle.

Als Probe auf den extrapolierten $Ca^{++}$-Wert berechnen wir die Refraktion des Flußspats $CaF_2$ und vergleichen sie mit der Beobachtung [1]):

$$\alpha_{ber.} = 0{,}57 + 2 \times 0{,}99 = 2{,}55,$$
$$\alpha_{beob.} = 2{,}50.$$

Die Halogenwasserstoffe kann man zur Bestimmung der $\alpha$-Werte für die Halogenionen nicht benutzen; denn bei ihnen dringt der Wasserstoffkern in die Elektronenhülle des Anions ein und verändert ihre Festigkeit. Man kann aber schließen, daß der $\alpha$-Wert des Halogenwasserstoffs zwischen dem $\alpha$-Wert des Halogenions und dem des benachbarten Edelgases liegen muß; denn denkt man sich den Abstand des $H^+$-Kerns vom Halogenkern verändert, so muß bei sehr großem Abstand der $\alpha$-Wert des Halogenions gelten, beim Abstand Null der des Edelgases, bei mittleren Abständen also ein Zwischenwert. In der Tat ist das auch der Fall, wie folgende Daten zeigen.

| | HCl | HBr | HJ |
|---|---|---|---|
| $n$ = | 1,000435 | 1,000594 | 1,000881. |

Man erhält:

Tabelle 13.

| | $\alpha \cdot 10^{24}$ | | $\alpha \cdot 10^{24}$ | | $\alpha \cdot 10^{24}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A . . . . | 1,63 | Kr . . . . | 2,46 | X . . . . | 4,00 |
| HCl . . . | 2,56 | HBr . . . | 3,50 | HJ . . . . | 5,69 |
| $Cl^-$ . . . . | 3,05 | $Br^-$ . . . | 4,17 | $J^-$ . . . . | 6,28 |

Offenbar kann man durch eine analoge Überlegung auch die Kleinheit der Refraktion der Li-Salze verstehen, wie sie in der Anomalie der ersten Zeile von Tabelle 9 zum Ausdruck kommt; sie beruht auf der großen Annäherung des sehr kleinen $Li^+$-Ions an die großen Halogenionen.

§ 4. Die Sublimationswärmen der Salze. Wir wollen die $\alpha$-Werte zur Berechnung der Sublimationswärme der Salze verwerten. Während in den regulär kristallisierenden festen Salzen die Ionen so

[1]) Eine Diskussion der $\alpha$-Werte mit Hilfe der Refraktion komplizierterer doppelbrechender Kristalle scheint uns nur im Zusammenhang mit einer Theorie der Doppelbrechung selbst nach der Ewaldschen Methode fruchtbar zu sein. Wir behalten uns vor, darauf zurückzukommen.

regelmäßig im Gitter gelagert sind, daß sie keine einseitige Deformation erfahren, werden in der Dampfmolekel die Ionen aufeinander gerichtete Kräfte ausüben, die zu starken Deformationen führen. Von diesen hängt also auch die Arbeit $V$ ab, die bei der Bildung der Molekel aus den Ionen frei wird; $V$ ist offenbar gleich der Differenz aus der Gitterenergie $U$ und der Sublimationswärme $S$ beim absoluten Nullpunkt, wie sie mit Hilfe des Dampfdruckes direkt gemessen wird:

$$V = U - S. \tag{10}$$

Die quasielastische Energie, die bei Erregung eines Dipols $p$ entsteht, ist bekanntlich $\frac{1}{2\alpha} p^2$. Die potentielle Energie $\varphi$ zweier Ionen $(+e, \alpha_1)$ und $(-e, \alpha_2)$ im Abstand $r$ besteht aus der Coulombschen Anziehung der Gesamtladungen $-\frac{e^2}{r}$, einer Abstoßung $\frac{b}{r^9}$, die aus der Gittertheorie bekannt ist, den Anziehungen der Ladungen auf die induzierten Dipole $-\frac{e p_1}{r^2} - \frac{e p_2}{r^2}$, der quasielastischen Energie der Dipole $\frac{p_1^2}{2\alpha_1} + \frac{p_2^2}{2\alpha_2}$, schließlich der Wirkung der Dipole aufeinander $-\frac{2 p_1 p_2}{r^3}$; also im ganzen

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^9} - \frac{p_1 e}{r^2} - \frac{p_2 e}{r^2} + \frac{p_1^2}{2\alpha_1} + \frac{p_2^2}{2\alpha_2} - \frac{2 p_1 p_2}{r^3}. \tag{11}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p_1} = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial p_2} = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0.$$

Die beiden ersten dieser Gleichungen heißen ausführlich:

$$p_1 - \frac{2\alpha_1}{r^3} p_2 = \frac{e\alpha_1}{r^2},$$

$$p_2 - \frac{2\alpha_2}{r^3} p_1 = \frac{e\alpha_2}{r^2}.$$

Durch suksessive Näherung $\left(\text{Entwicklung nach } \frac{\alpha}{r^3}\right)$ bekommt man:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \frac{e\alpha_1}{r^2} + \frac{2\alpha_1\alpha_2 e}{r^5} + \cdots \\ p_2 &= \frac{e\alpha_2}{r^2} + \frac{2\alpha_1\alpha_2 e}{r^5} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Dies setzen wir in $\varphi$ ein und erhalten:

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^9} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) e^2}{2 r^4} - \frac{2 e^2 \alpha_1 \alpha_2}{r^7}. \tag{13}$$

Jetzt bilden wir die dritte Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{e^2}{r^2}\left(1 - \frac{9b}{r^8} + \frac{2(\alpha_1+\alpha_2)}{r^3} + \frac{14\alpha_1\alpha_2}{r^6}\right) = 0. \tag{14}$$

Um die Energie $\varphi$ bis auf Glieder 2. Ordnung zu bekommen, genügt es, $r$ aus Gleichung (14) bis auf Glieder 1. Ordnung zu bestimmen

$$\left.\begin{aligned} &r = r_0 + r_1; \quad 1 - \frac{9b}{r_0^8} = 0; \quad r_1 \cdot \frac{72b}{r_0^9} + \frac{2(\alpha_1+\alpha_2)}{r_0^3} = 0; \\ &\text{also} \\ &r = r_0 - \frac{(\alpha_1+\alpha_2) r_0^6}{36b}, \quad \text{wo} \quad r_0 = \sqrt[8]{9b} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

ist. Setzt man dies in $\varphi$ ein, so erhält man nach leichten Umformungen

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0}\left[\frac{8}{9} + \frac{\alpha_1+\alpha_2}{2r_0^3} + \left(\frac{\alpha_1+\alpha_2}{2r_0^3}\right)^2 + \frac{2\alpha_1\alpha_2}{r_0^6}\right]. \tag{16}$$

Nach der Gittertheorie ist

$$b = r_g^8 \cdot \frac{a}{9 \cdot S(9)}; \tag{17}$$

dabei bedeutet $r_g = \frac{\delta}{2}$ die halbe Gitterkonstante, $a$ die Madelungsche Zahl $\left(-\frac{a e^2}{r_g}\right.$ ist die elektrostatische Energie des Gitters pro Molekel$\left.\right)$, endlich $S(9) = S'(9) + \beta S''(9)$, wo $S'(9)$ und $S''(9)$ die Gittersummen der Abstoßungskräfte ungleichartiger bzw. gleichartiger Ionen sind. Nach den Erfahrungen [1]) über die Elastizitätskonstanten von NaCl und KCl muß man $\beta = -0{,}5$ setzen. Die Zahlenwerte sind:

$$\left.\begin{aligned} &\text{NaCl-Gitter:} \quad a = 1{,}748; \quad S(9) = 5{,}75, \\ &\text{CsCl-Gitter:} \quad a = 1{,}018; \quad S(9) = 0{,}0514. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Den Ausdruck $\alpha_1 + \alpha_2$ kann man mit Hilfe von (8) direkt durch den Brechungsindex $n$ des Kristalls darstellen; denn ist $z = N \cdot \delta^3 = 8 N r_g^3$ die Zahl der Molekeln in der Zelle, so wird nach (8)

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{6 r_g^3}{\pi z} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Für das NaCl-Gitter ist $z = 4$, für das CsCl-Gitter $z = 1$. Aus $-\varphi$ erhält man die Bildungswärme $V$ der Molekel aus den Ionen in kcal (pro Mol) durch Multiplikation mit $2{,}388 \cdot 10^{-11} \cdot N$ ($N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl pro Mol). Man findet:

$$\left.\begin{aligned} V = \frac{588 \cdot 10^{-8}}{\delta} \sqrt[8]{\frac{S(9)}{a}} \Bigg\{ &1 + \frac{27}{8\pi z} \frac{n^2-1}{n^2+2} \left(\frac{S(9)}{a}\right)^{3/8} \\ &+ \frac{9}{8}\left[\frac{3}{\pi z} \frac{n^2-1}{n^2+2}\left(\frac{S(9)}{a}\right)^{3/8}\right]^2 + \frac{27\alpha_1\alpha_2}{\delta^6}\left(\frac{S(9)}{a}\right)^{3/4}\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

[1]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 740. Leipzig 1923.

Mit dieser Formel ist die folgende Tabelle berechnet. Darin sind in der ersten Spalte diejenigen Werte $V_0$ der Bildungswärme eingetragen, die bei undeformierbaren Ionen gelten würden; in der zweiten Spalte die Werte des Faktors, dessen Abweichung von 1 den Einfluß der Deformierbarkeit ausdrückt. In der dritten und vierten Kolonne stehen die Werte der Gitterenergie [1]) $U$ und der Sublimationswärme [2]) $S$. Die beiden letzten Spalten enthalten schließlich die Größen $U - S$ und $V_{ber.}$, die einander gleich sein sollen.

Tabelle 14.

| | $V_0$ | $\frac{V_{ber.}}{V_0}$ | $U$ | $S$ | $U-S$ | $V_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Na F | 147 | 1,097 | 222 | 56,6 | 165 | 161 |
| Na Cl | 121 | 1,150 | 182 | 44,3 | 138 | 139 |
| Na Br | 114 | 1,171 | 172 | 38,6 | 133 | 133 |
| Na J | 105 | 1,196 | 158 | 37,0 | 121 | 126 |
| K F | 126 | 1,115 | 191 | 41,9 | 149 | 140 |
| K Cl | 108 | 1,145 | 164 | 40,5 | 123 | 124 |
| K Br | 103 | 1,161 | 156 | 38,2 | 118 | 120 |
| K J | 96 | 1,175 | 145 | 37,2 | 108 | 113 |
| Rb F | 110 | 1,101 | 163 | 40,0 | 123 | 122 |
| Rb Cl | 103 | 1,154 | 156 | 37,8 | 118 | 119 |
| Rb Br | 99 | 1,168 | 149 | 37,0 | 112 | 115 |
| Rb J | 93 | 1,190 | 140 | 37,0 | 103 | 110 |
| Cs F | 113 | 1,150 | 170 | 34,7 | 135 | 129 |
| Cs Cl | 99 | 1,164 | 146 | 37,4 | 109 | 115 |
| Cs Br | 94 | 1,173 | 139 | 36,7 | 102 | 110 |
| Cs J | 89 | 1,188 | 131 | 36,6 | 94 | 105 |

Die Tabelle zeigt, daß der theoretische Wert von $V = U - S$ im allgemeinen nur wenige Prozent vom beobachteten abweicht; nur in der Reihe der Cs-Salze treten größere Unstimmigkeiten auf. Ein Vergleich zwischen der ersten und den beiden letzten Spalten der Tabelle lehrt, daß die Polarisation wesentlich ist für die gute Übereinstimmung. 10 bis 20 Proz. der Bildungswärme rühren vom Einfluß der Ionendeformation her [3]).

[1]) Die Gitterenergien haben wir mit den $\delta$-Werten der Tabelle 5 neu gerechnet nach den Formeln

$$U = \frac{8}{9} \cdot N \cdot \frac{\alpha e^2}{r_0} = \begin{cases} 1026 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{\delta} \text{ kcal für NaCl,} \\ 597 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\delta} \text{ kcal für CsCl.} \end{cases}$$

[2]) H. v. Wartenberg und Ph. Albrecht, ZS. f. Elektrochem. **27**, 162, 1921 und H. v. Wartenberg und H. Schulz, ebenda **27**, 568, 1921.

[3]) Die Zahlen der Tabelle 14 bedeuten natürlich auch eine direkte Bestätigung der Gitterenergien. Verbindet man damit die Knippingschen Werte für die Trennungsarbeiten der Halogenwasserstoffe in Ionen, so folgt daraus, wie an

Dies Ergebnis berechtigt uns, auch die übrigen Daten der Salzmolekeln aus (11) zu berechnen. Die folgende Tabelle enthält den Kernabstand $r$ nach Gleichung (15), das aus diesem berechnete Trägheitsmoment $A$ und das elektrische Moment $p$ der Molekel, berechnet nach der Formel

$$p = er - (p_1 + p_2) = er\left(1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0^3} + \cdots\right). \qquad (20)$$

Bei der Berechnung von $r$, $A$ und $p$ haben wir uns auf Glieder 1. Ordnung in $\frac{\alpha}{r^3}$ beschränkt, da die Glieder 2. Ordnung nur wenige Prozent ausmachen.

Tabelle 15.

| | $r \cdot 10^8$ | $A \cdot 10^{38}$ | $p \cdot 10^{17}$ | | $r \cdot 10^8$ | $A \cdot 10^{38}$ | $p \cdot 10^{17}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Na F | 1,92 | 0,63 | 0,92 | Rb F | 2,56 | 1,68 | 1,22 |
| Na Cl | 2,29 | 1,21 | 1,09 | Rb Cl | 2,68 | 2,96 | 1,28 |
| Na Br | 2,41 | 1,72 | 1,15 | Rb Br | 2,80 | 5,34 | 1,34 |
| Na J | 2,59 | 2,16 | 1,24 | Rb J | 2,96 | 7,38 | 1,41 |
| K F | 2,22 | 1,04 | 1,06 | Cs F | 2,46 | 1,69 | 1,17 |
| K Cl | 2,56 | 2,01 | 1,22 | Cs Cl | 2,82 | 3,69 | 1,34 |
| K Br | 2,68 | 3,10 | 1,28 | Cs Br | 2,94 | 7,14 | 1,40 |
| K J | 2,86 | 4,08 | 1,36 | Cs J | 3,11 | 10,38 | 1,48 |

Empirisches Material zur Prüfung dieser Daten liegt noch nicht vor.

§ 5. Schwingungen binärer Molekeln. Die Rechnungen des vorhergehenden Abschnitts geben uns auch die Möglichkeit, die Schwingungen der Salzmolekeln in allen Einzelheiten zu studieren. Die quasielastische Kraft, durch welche die Kerne an ihre Ruhelage gebunden sind, ist bekanntlich durch die zweite Ableitung des Potentials $\varphi$ gegeben. Die Frequenz $\omega$ der Kernschwingung steht also mit $\varphi''$ in der Beziehung

$$\mu\omega^2 = \varphi'', \quad \text{wo} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \qquad (21)$$

Dabei bedeuten $m_1$ und $m_2$ die Massen der beiden Ionen. Aus (14) und (15) ergibt sich $\varphi''$ bis auf Glieder erster Ordnung einschließlich:

$$\varphi'' = -\frac{2e^2}{r^3}\left(1 - \frac{45\,b}{r^8} + \frac{5(\alpha_1 + \alpha_2)}{r^3}\right) = \frac{8e^2}{r_0^3}\left(1 + \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)}{r_0^3}\right). \qquad (22)$$

anderer Stelle gezeigt worden ist (M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes **39**, 751, 1923), für die Dissoziationswärme des Wasserstoffs 80 kcal (mit einem Fehler von etwa ± 5 kcal). Es scheint uns dies vorläufig die zuverlässigste Bestimmung dieser wichtigen thermochemischen Größe zu sein.

Setzt man noch $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$, so erhält man die (ultrarote) Wellenlänge der Kernschwingungen:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu r_0^3}{8 e^2}} \left(1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0^3}\right). \tag{23}$$

Die folgende Tabelle enthält die nach (23) aus den Daten des § 4 berechneten Werte von $\lambda$ in $10^{-4}$ cm ($\mu$-Einheiten).

Tabelle 16.

| $\lambda \cdot 10^4$ | F | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| Na . . . . | 13,9 | 19,5 | 23,4 | 26,1 |
| K . . . . . | 19,0 | 27,2 | 33,7 | 39,3 |
| Rb . . . . | 26,1 | 33,8 | 45,6 | 53,3 |
| Cs . . . . . | 24,5 | 38,2 | 53,0 | 65,5 |

Ebenso, wie die Wellenlänge bzw. die Frequenz der Kernschwingung, lassen sich aus den Formeln des § 4 die übrigen Konstanten der Kratzerschen Bandentheorie der zweiatomigen Molekel berechnen[1]). Doch fehlt für alle diese Größen bisher jede Möglichkeit einer Prüfung an der Erfahrung.

Eine solche Prüfungsmöglichkeit besteht nur bei den Halogenwasserstoffen, auf die unsere Überlegungen in der bisherigen Form nicht anwendbar sind; wir wollen aber versuchen, durch rohe Annäherungen auch auf die Halogenwasserstoffe die bisherigen Formeln anzuwenden.

Aus den bekannten Kernabständen der Halogenwasserstoffe ist zu schließen, daß der H-Kern in die Elektronenhülle des Halogenions eindringt. Repräsentiert man die äußerste Schale des edelgasähnlichen Ions durch eine mit homogener Flächenladung belegte Kugel, so schließt man, daß beim Eindringen des H-Kerns in die Schale der für den H-Kern in Betracht kommende $\alpha$-Wert unstetig auf einen bestimmten, zunächst unbekannten kleineren Wert — wir nennen ihn $\alpha_{\text{eff}}$ — springt.

Ferner ist nach allgemeinen Überlegungen über würfelähnliche Atommodelle anzunehmen, daß die abstoßende Kraft zwischen H+ und Halogenion proportional mit $r^{-5}$ (statt $r^{-9}$ bei Wirkung zweier Würfel aufeinander) angesetzt werden muß. Bezeichnet man den

[1]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922; M. Born u. E. Hückel, Phys. ZS. **24**, 1, 1923.

Radius der äußeren Schale mit $r_s$, so ergibt sich also folgender Ansatz für $\varphi$ (vgl. § 1, S. 391):

$$\left.\begin{aligned}\varphi &= -\frac{e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^5} + 2 e^2 \alpha \int_{\infty}^{r_s} \frac{dr}{r^5} + 2 e^2 \alpha_{\text{eff}} \int_{r_s}^{r} \frac{dr}{r^5} \\ &= -\frac{e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^5} - \frac{e^2 \alpha_{\text{eff}}}{2 r^4} - \frac{e^2 (\alpha - \alpha_{\text{eff}})}{2 r_s^4}.\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$1 - \frac{5 b}{r^4} + \frac{2 \alpha_{\text{eff}}}{r^3} = 0, \tag{25}$$

ferner gilt:

$$\varphi'' = -\frac{2 e^2}{r^3}\left(1 - \frac{3 \cdot 5 b}{r^4} + \frac{5 \alpha_{\text{eff}}}{r^3}\right), \quad = +\frac{2 e^2}{r^3}\left(2 + \frac{\alpha_{\text{eff}}}{r^3}\right)$$

und nach (21)

$$\lambda = 2 \pi c \sqrt{\frac{\mu r^3}{4 e^2 \left(1 + \frac{\alpha_{\text{eff}}}{2 r^3}\right)}}. \tag{26}$$

Die Größe von $r$ muß man, da $b$ und $\alpha_{\text{eff}}$ zunächst unbekannt sind, aus dem gemessenen Trägheitsmoment entnehmen. Ebenso kann man $\alpha_{\text{eff}}$ direkt aus dem gemessenen elektrischen Moment erhalten, da nach (20)

$$p = e r \left(1 - \frac{\alpha_{\text{eff}}}{r^3}\right).$$

Dies Moment $p$ ist nur bei HCl untersucht[1]: $p = 2{,}15 \cdot 10^{-18}$; die $r$-Werte entnehmen wir der Arbeit von Kratzer (l. c.):

| | HF | HCl | HBr |
|---|---|---|---|
| $10^8 \cdot r =$ | 0,92 | 1,265 | 1,407 |

Daraus ergibt sich für HCl: $\alpha_{\text{eff}} = 1{,}30 \cdot 10^{-24}$, ein Wert, der etwa $^2/_5$ des $\alpha$-Wertes von $Cl^-$ ($3{,}05 \cdot 10^{-24}$) beträgt. Nehmen wir näherungsweise an, daß das Verhältnis $\frac{\alpha_{\text{eff}}}{\alpha}$ für alle Halogenionen dasselbe ist, also

| | HF | HCl | HBr | HJ |
|---|---|---|---|---|
| $10^{24} \cdot \alpha_{\text{eff}}$ | 0,42 | 1,30 | 1,78 | 2,68 |

so ergeben sich für $\lambda$ die folgenden Werte, die wir mit den aus der Bandentheorie genau bekannten vergleichen:

| | HF | HCl | HBr |
|---|---|---|---|
| $\lambda_{\text{ber.}} \cdot 10^4$ . | 2,48 | 3,42 | 3,85 |
| $\lambda_{\text{Bande}} \cdot 10^4$ . | 1,93 | 3,09 | 4,50 |

[1]) H. Falkenhagen, Phys. ZS. **23**, 87, 1922, s. bes. S. 93.

Man gelangt also in die richtige Größenordnung; eine genaue Übereinstimmung ist natürlich bei der Roheit des Ansatzes nicht zu verlangen.

Auch die Dissoziationswärme der Halogenwasserstoffe kann man aus (24) der ungefähren Größe nach ableiten. Nimmt man nämlich an, daß der H-Kern nur wenig in die äußere Schale eindringt, so ist $r \sim r_s$ und man erhält für $\varphi$:

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}\left(1 - \frac{b}{r^4} + \frac{\alpha}{2r^3}\right) = -\frac{e^2}{r}\left(\frac{4}{5} - \frac{2}{5}\frac{\alpha_{\text{eff}}}{r^3} + \frac{\alpha}{2r^3}\right). \quad (27)$$

Die Zahlenwerte für die Dissoziationsarbeit $D$ lauten daher:

| | HF | HCl | HBr |
|---|---|---|---|
| $D_{\text{ber.}}$ . . . | 436 | 339 | 272 |
| $D_{\text{beob.}}$ . . . | — | 313 | 299 |

Naturgemäß ist die Übereinstimmung hier erheblich schlechter, als in Tabelle 14 für die Bildungswärme der Salzmolekeln, da in Wirklichkeit der Aufbau der Halogenwasserstoffmolekel durch das Eindringen des H-Kerns außerordentlich kompliziert wird.

Bisher haben wir uns in den Anwendungen der Kenntnis der Ionendeformierbarkeiten auf zweiatomige Molekeln beschränkt. In einer folgenden Arbeit sollen die Untersuchungen auf kompliziertere Molekeln und Ionengebilde ausgedehnt werden. Vorläufige rohe Rechnungen zeigten, daß sich z. B. die von Schaefer[1]) gemessenen Eigenschwingungen der $CO_3$-Gruppe auf Grund von Ansätzen, die denen des § 4 analog sind, mit guter Näherung berechnen lassen. In den Eigenschwingungen von $ClO_3$, $BrO_3$, $JO_3$, $SO_4$ usw.[2]) liegt ein großes empirisches Material zur Prüfung der Theorie vor. Ferner ergeben sich für den Aufbau der Molekel vom Typus $H_2O$, $CO_2$ usw. neue Gesichtspunkte durch die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen. Schließlich ist zu erwarten, daß sich in der Theorie der Kristallgitter manche schon in der Einleitung erwähnte Diskrepanzen, die bis jetzt noch zwischen Theorie und Beobachtung bestanden, z. B. bei der Piezoelektrizität, durch die Berücksichtigung der Deformierbarkeiten werden erklären lassen.

[1]) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. (4) **50**, 283, 1916.
[2]) Dieselben, l. c., u. ZS. f. Phys. **7**, 309, 1921.

# Über die Absorption im Weltenraum. II.

Von A. Kopff, Heidelberg-Königstuhl.

(Eingegangen am 22. März 1924.)

Im Verlauf der durch Abzählungen erhaltenen Sternzahlen $A_m$ tritt von einer gewissen Grenzhelligkeit ab eine ziemlich rasche Änderung ein. Diese letztere kann möglicherweise durch das Vorhandensein absorbierender Schichten innerhalb des Sternsystems erklärt werden. Für das tatsächliche Vorhandensein solcher Schichten spricht vor allem die Diskussion der nach galaktischen Längen getrennten Abzählungen der Selected Areas.

Die Ausführungen von H. Kienle[1]) über „Die Absorption des Lichtes und die Grenze des Sternsystems“ zeigen mir, daß mein Aufsatz „Über die Absorption im Weltenraum“[2]) aus der Scheu heraus, Bekanntes immer wieder von neuem darzustellen, kürzer geworden ist, als es der Sache selbst dienlich war. Es ist deshalb wohl notwendig, auf einzelne Punkte noch einmal genauer einzugehen.

1. Kienle sagt (l. c., S. 388): Neuerdings äußerte Kopff die Ansicht, daß eine lichtabsorbierende Schicht eine Grenze des Systems in der von v. Seeliger angenommenen Art vortäuschen könne. Bei mir steht (l. c., S. 283): Hierdurch findet sich allem Anschein nach auch eine mögliche Erklärung für die durch H. v. Seeliger nachgewiesene Unstetigkeit in den Sternzahlen des typischen Systems (zunächst für die Milchstraße). Das sind zwei wesentlich verschiedene Dinge. Man kann freilich an dem Ausdruck „Unstetigkeit der Sternzahlen“ Anstoß nehmen, und es war mein Fehler, mich dieser kurzen und ganz streng genommen nicht zutreffenden Ausdrucksweise bedient zu haben.

Kienle ist dadurch zu der irrtümlichen Ansicht gekommen, daß ich die Sternzahlen mit den zweiten Differentialquotienten verwechselt habe; er zeigt ausführlich, daß durch Absorption eine Unstetigkeit allein im zweiten Differentialquotienten nicht hervorgerufen werden könne, daß letztere nach den Untersuchungen H. v. Seeligers vielmehr auf eine endliche Grenze des Systems hinweist. Dies alles hat mit meinen Ausführungen nichts zu tun, denn die von Kienle vermutete Verwechslung liegt bei mir gar nicht vor.

Mit Unstetigkeit der Sternzahlen wollte ich nichts anderes bezeichnen als eben die von H. v. Seeliger wiederholt hervorgehobene Tatsache, daß der Verlauf der Sternzahlen von einer gewissen Grenz-

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 388, 1924 (war mir erst im März 1924 zugänglich).
[2]) Ebenda **17**, 279, 1923.

helligkeit an ziemlich plötzlich ein anderer wird. Das ist natürlich keine Unstetigkeit im mathematischen Sinne. Aber auch die zweiten Differentialquotienten der beobachteten Sternzahlen zeigen ja keine Unstetigkeit, sondern wie H. v. Seeliger hervorhebt, lediglich in einem gewissen Bereich eine schnelle Veränderung. Trotzdem spricht man kurz von einer Unstetigkeit der zweiten Differentialquotienten, und dieser Umstand hat mich dazu geführt, auch in Kürze von einer Unstetigkeit der Sternzahlen zu reden in der Annahme, daß diese Bezeichnung ohne weiteres verständlich sein dürfte.

Mein Satz sagt jedenfalls so viel: die ziemlich rasche Veränderung im Verlauf der Sternzahlen von einer gewissen Grenzhelligkeit ab kann möglicherweise durch eine absorbierende Schicht ihre Erklärung finden. Das ist etwas völlig anderes als der von Kienle formulierte Satz. Daraus folgt, daß es sich bei den Ausführungen Kienles nicht um die Klarstellung eines von mir begangenen Denkfehlers handeln kann.

Vor allem möchte ich auch noch hervorheben, daß die eine der beiden Kurven in der von Kienle gegebenen Fig. 1 mit Unrecht meinen Namen trägt. Die Kurve und die dazu gehörenden Erläuterungen entsprechen der Annahme einer im ganzen Raum durchschnittlich gleichförmigen Dichte, während ich (l. c., S. 283) ausdrücklich sage, daß die räumliche Verteilung der Sterne innerhalb aller galaktischen Längen der Milchstraßenzone eine im ganzen gleichmäßige sein müsse. Das sind wiederum zwei gänzlich verschiedene Dinge. Die mit meinem Namen versehene Kurve steht meiner Auffassung gänzlich fern.

2. Doch nun noch ein paar Bemerkungen zu dem vorliegenden Problem selbst. Es sind Sternabzählungen gegeben, die nach H. v. Seeliger durch

$$\left.\begin{aligned} \log A_m &= \alpha + \beta(m - m_1) - \gamma\,(m - m_1)^2 \quad \text{für} \quad m < m_1, \\ \log A_m &= \alpha + \beta(m - m_1) - \gamma_1(m - m_1)^2 \quad \text{für} \quad m > m_1 \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

sehr befriedigend dargestellt werden. Es unterliegt gar keinem Zweifel, daß diese Zahlen nach den Untersuchungen H. v. Seeligers den Ansätzen (I) und (III) bei Kienle zugeordnet werden können, und daß damit die Abzählungen auf ein endlich begrenztes Sternsystem (soweit das idealisierte typische System unserer näheren Umgebung in Frage kommt) hinweisen.

Hier handelt es sich aber darum, ob für die Darstellung der beobachteten Sternzahlen auch ein Ansatz möglich ist, der etwa dem Ansatz (II) bei Kienle entspricht. Es sei ausdrücklich hervorgehoben „etwa", denn der Ansatz von Kienle scheint mir etwas zu eng; es

wird vielmehr notwendig sein, wenigstens für größere Entfernungen $\varphi(i)$ durch $\varphi(i, r)$ zu ersetzen. Kienle führt — da es ihm lediglich auf den Nachweis ankommt, daß der zweite Differentialquotient bei vorhandener Absorption nicht springt — gegen den Ansatz (II) eine Grenzbetrachtung ins Feld, die an sich natürlich richtig ist, die aber über das hier vorliegende Problem nichts aussagt. Da bei dem Ansatz von Kienle $\psi(r)$ für $r > r_1$ gegen den Wert 1 (bei $r = r_1$) konvergiert, so ergeben sich bei $r = r_1$ für $A_m$ und die beiden ersten Differentialquotienten natürlicherweise dieselben Grenzbeträge, als ob gar keine Absorption vorhanden wäre. Das besagt nicht, daß der Verlauf der $A_m$ im ganzen von der Absorption unabhängig ist, gibt aber auch gerade über diesen Verlauf, auf den es hier wesentlich ankommt, keine Auskunft.

Ich habe deshalb bei meinen Überlegungen einen anderen Weg eingeschlagen, den ich unter Beibehaltung der Bezeichnungen von Kienle angeben möchte. Während Kienle annimmt, daß in der Entfernung $r_1$ die Wirksamkeit einer absorbierenden Schicht einsetzt, nehme ich an, daß sich in der Entfernung $r_1$ eine absorbierende Schicht von unendlich geringer Dicke befindet; es sei also für $r > r_1$ die Funktion

$$\psi(r) = \psi(r_1) = \frac{1}{n} \quad (n > 1).$$

Dann springt $h$ als Funktion von $r$ beim Durchgang durch $r = r_1$; insbesondere wird auch die zur maximalen Helligkeit $H$ gehörende scheinbare Helligkeit $h_m$ unstetig. Es sei:

$$\frac{H}{r_1^2} = h_{m_1}, \qquad \frac{H\psi(r_1)}{r_1^2} = h_{m_1'}.$$

An Stelle der Ansätze (I) und (II) bei Kienle tritt dann:

$$\frac{1}{\omega} A_m = \int_0^{\sqrt{\frac{H}{h_m}}} D(r)\, r^2\, dr \int_{h_m r^2}^{H} \varphi(i)\, di \quad \text{für} \quad m < m_1, \tag{I}$$

$$\frac{1}{\omega} A_m = \int_0^{r_1} D(r) r^2 dr \int_{h_m r^2}^{H} \varphi(i) di + \int_{r_1}^{\sqrt{\frac{H\psi(r_1)}{h_m}}} D(r) r^2 dr \int_{h_m r^2}^{H} \varphi(i, r) di \quad \text{für} \quad m > m_1'. \tag{II}$$
$$\psi(r_1)$$

Dazu kommt noch:

$$\frac{1}{\omega} A_m = \int_0^{r_1} D(r) r^2 dr \int_{h_m r^2}^{H} \varphi(i) di \quad \text{für} \quad m_1 < m < m_1'. \tag{II'}$$

Man könnte hier darauf hinweisen, daß (II′) völlig dem Ansatz (III) bei Kienle entspricht, daß also auch bei Absorption für $m = m_1$ der zweite Differentialquotient allein springt. Doch wegen der Kleinheit des Intervalls $m_1$ bis $m_1'$ kommt es hierauf gar nicht an. Wir sehen vielmehr von (II′) ganz ab. Dann besteht die Kurve der $A_m$ aus zwei Ästen, die im allgemeinen einen verschiedenen Verlauf zeigen werden. Bei normalem $\varphi(i, r)$ zeigt der Verlauf der $A_m$ mit Absorption einen langsameren Anstieg als ohne diese.

Praktisch bedeutet dies, daß im Falle einer Absorption an Stelle des Ansatzes (1) nun tritt:

$$\left.\begin{aligned} \log A_m &= \alpha + \beta\,(m - m_1) - \gamma\,(m - m_1)^2 \quad \text{für} \quad m < m_1, \\ \log A_m &= \alpha_1 + \beta_1 (m - m_1) - \gamma_1 (m - m_1)^2 \quad \text{für} \quad m > m_1'. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Daß eine solche Darstellung der beobachteten $A_m$ sehr wohl möglich ist, kann der größeren Anzahl der zu bestimmenden Parameter wegen ohne weiteres erwartet werden; auch zeigen z. B. die Rechnungen, die G. Deutschland[1]) durchgeführt hat (für $A_m$, die sich auf den ganzen Himmel beziehen), daß eine solche Darstellung recht befriedigend ausfallen kann. Daß sich die beobachteten Sternzahlen $A_m$ für $m > m_1'$ meinem Ansatz (II) zuordnen lassen, ist, worauf H. v. Seeliger wiederholt hingewiesen hat, durchaus möglich, da wir über $\psi(r_1)$, $D(r)$ und $\varphi(i, r)$ frei verfügen können. Nur ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Versuche, die ich anstellte, um durch plausible Annahmen über die Absorption unter möglichst engem Anschluß an das typische System zu einem Bilde der räumlichen Sternverteilung zu kommen, sind noch nicht abgeschlossen, und ich habe es deshalb in meinem Aufsatze auch unterlassen, irgendwelche Ansätze besonderer Art, die von Willkürlichkeiten nicht frei sein könnten, zu diskutieren.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen jedenfalls, daß durch das Vorhandensein einer absorbierenden Schicht der Verlauf der Sternzahlen sich im allgemeinen von einer gewissen Grenze ab ziemlich rasch ändern wird, so wie es die beobachteten Werte $A_m$ dem Ansatz (2) zufolge wirklich zeigen. Eine Darstellung der beobachteten Sternzahlen durch die Annahme einer absorbierenden Schicht ist also durchaus möglich. In diesem Sinne allein hätte Kienle den meinen Annahmen entsprechenden Verlauf der $A_m$ graphisch darstellen müssen. Das ist der Knick, der mir vorgeschwebt hat.

3. Nun bedeutet aber die interpolatorische Darstellung der beobachteten $A_m$ durch den Ansatz (2) gegenüber (1) zweifellos für die

[1]) Vierteljahrsschr. d. Astron. Ges. **54**, 117 ff., 1919.

formale Darstellung der $A_m$ einen Rückschritt, und man wird sich hierzu nur entschließen, wenn triftige Gründe dafür vorliegen. Solche Gründe sind aber meiner Auffassung nach vorhanden, und es war gerade der Zweck meines Aufsatzes, an Hand des Zahlenmaterials der Selected Areas hierauf hinzuweisen. Die dem typischen Sternsystem zugrunde liegenden Abzählungen, soweit sie sich auf die Milchstraße beziehen (ich beschränke mich hier ausdrücklich auf die Milchstraße, da mir die Verhältnisse außerhalb derselben noch weiterer Untersuchung sehr bedürftig zu sein scheinen), sind ohne Zweifel von Absorption beeinflußt. Denn die Sternzahlen des typischen Systems sind Mittelbildungen aus einer ganzen Reihe von Feldern, die zum Teil Absorptionserscheinungen zeigen (vgl. meine Tabelle 1 und die dazu gehörenden Ausführungen), und hierdurch werden auch die Mittelwerte beeinflußt. Der Einfluß der Absorption tritt in stärkerem Maße anscheinend bei den Sternen unter der zehnten Größe zuerst auf, genau an derselben Stelle, an der die Unstetigkeit in den Sternzahlen eintritt, und es liegt nahe, beide Erscheinungen ursächlich miteinander in Verbindung zu bringen.

4. Ich glaube nicht, daß nun noch Meinungsverschiedenheiten zwischen Kienle und mir wegen der Problemstellung bestehen. Sie könnten sonst höchstens darauf zurückzuführen sein, daß man mit demselben Ausdruck zwei verschiedene Dinge bezeichnet.

Entspricht das typische System einem mittleren Zustande des Sternsystems mit der Idealisierung

$$\psi(r) = 1, \quad \varphi(i, r) = \text{const},$$

so führt zweifellos der Ansatz (1), der die Beobachtungen sehr gut darstellt, zu einem endlich begrenzten Sternkomplex.

Versteht man unter dem typischen System aber dasjenige, das einem mittleren Zustand des wahren Systems ohne diese Idealisierung entspricht, dann ist zu beachten, daß die Sternzahlen zunächst für die Milchstraße von Absorption beeinflußt sind, und zwar so stark beeinflußt, daß man allem Anschein nach darauf Rücksicht nehmen muß. Dann gilt aber der Ansatz (2). Die Diskussion dieses zweiten Systems zunächst für die Milchstraße scheint mir unerläßlich, wenn man sich die Aufgabe stellt, vom idealisierten typischen System zum wirklichen System vorzudringen. Wie weit dieselben Überlegungen auf Gebiete außerhalb der Milchstraße übertragen werden dürfen, ist noch völlig ungeklärt, und es erübrigt sich, darüber Vermutungen auszusprechen.

Doch sei noch auf zwei Punkte hingewiesen, die für eine stärkere Berücksichtigung der Absorption in der Milchstraße sprechen, auch

wenn man sich auf eine Darstellung mittlerer Verhältnisse beschränkt. Nimmt man eine Trennung der Sternabzählungen nach galaktischen Längen vor, und leitet hieraus die räumliche Verteilung unter der Annahme

$$\psi(r) = 1, \quad \varphi(i, r) = \text{const}$$

ab, so sind die Kurven gleicher Dichte nicht mehr konzentrische Kreise, sondern verlaufen unregelmäßig [1]). Die Windungen der Kurven gleicher Dichte werden im allgemeinen um so stärker und unregelmäßiger, in je kleinere Teilgebiete man die Sphäre zerlegt. Eine solche Sternverteilung ist dynamisch sehr unwahrscheinlich; viel eher ist wenigstens angenähert Rotationssymmetrie zu erwarten, und diese erreicht man sofort, wenn man den Einfluß von Absorption in Rücksicht zieht.

Noch ein zweites. Nach den Untersuchungen, besonders auf Mount Wilson [2]), reicht wahrscheinlich das wirkliche Sternsystem (das der Sterne unserer weiteren Umgebung, nicht das der Kugelsternhaufen) in der Ebene der Milchstraße erheblich über die Grenzen des idealisierten typischen Systems hinaus, während senkrecht dazu beide Systeme in ihrer Ausdehnung sehr wohl übereinstimmen können. Die großen Milchstraßenwolken liegen jenseits der Grenzen des typischen Systems, und ein Übergang von diesen zum System unserer engeren Umgebung ist zu erwarten. Trotzdem zeigt das idealisierte typische System eine scharfe Grenze auch in der Milchstraße. Man hat, um diesen Widerspruch zu erklären, vermutet, daß die Sternabzählungen nur dieses engere System umfassen. Dies trifft nicht zu; denn die Abzählungen der Selected Areas greifen teilweise auf die Milchstraßenwolken über. Da jedoch andere Felder der Selected Areas stärker von Absorption beeinflußt sind, so geht bei der Mittelbildung der Übergang zu den benachbarten Sternwolken wieder verloren. Es entsteht eine „Unstetigkeit“ in den Sternzahlen, die im idealisierten typischen System als endliche Grenze erscheint, deren Ursache aber wahrscheinlich gerade in dem Einfluß der Absorption zu suchen sein dürfte. Doch kann, wie schon früher hervorgehoben wurde, eine Entscheidung über diese Frage nur in Verknüpfung mit der Diskussion der Eigenbewegungen schwacher Sterne erwartet werden.

Heidelberg-Königstuhl, März 1924.

---

[1]) Vgl. z. B. die Diskussion der Untersuchung von A. Pannekoek in Ergebnisse der exakten Naturw. Bd. II, 1923 (A. Kopff, Das Milchstraßensystem), S. 54.

[2]) Annual report of the Director of the Mt. Wilson Observat. 1921. Siehe auch A. Kopff, Über Häufigkeitsfunktion und Entfernung bei den hellen Milchstraßenwolken. Astr. Nachr. **216**, 325, 1922.

## Druckfehlerberichtigung

**zu der Arbeit von H. Ebert: Über die Sauggeschwindigkeit einiger Hochvakuumpumpen [1]).**

**In der neunten Spalte der Tabelle S. 209 muß in der Rubrik unter $S$ statt 96 die Zahl 49 stehen.**

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 206—212, 1924.

## Druckfehlerberichtigung

**zu der Arbeit: Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten guter Leiter [1]). Von Reinhold Fürth in Prag.**

**Herr Emersleben, Berlin, hat mich freundlicher Weise auf einige störende Druckfehler in obiger Arbeit aufmerksam gemacht, die folgendermaßen richtigzustellen sind:**

**Seite 101:** Formel (11), erste Zeile links an Stelle von $a_1$ lies $a$.

**Seite 103:** Formel (21), im letzten Term der geschlungenen Klammer im Nenner ist $a^2$ durch $a^3$ zu ersetzen.

**Seite 106:** Formel (28), an Stelle von $3\mu - 4$ lies $3\mu + 4$.

**Seite 107:** Formel (32), im Nenner des letzten Terms an Stelle von

$$\log \frac{2}{kl} \text{ lies } \log \frac{2}{ke}.$$

[1]) ZS. f. Phys. **22**, 98—108, 1924.

# Autorenregister.


Bodócs, Stephan. Der neue „Hyperbelsatz" der geometrischen Optik. S. 69.

Born, M. u. Heisenberg, W. Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. I. S. 388.

Bothe, W. Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen. S. 214.

Bratke, E. Über die Waetzmannsche Interferenzmethode zur Untersuchung optischer Systeme. (II. Teil.) S. 239.

Burger, H. C. und Dorgelo, H. B. Beziehung zwischen inneren Quantenzahlen und Intensitäten von Mehrfachlinien. S. 258.

Dorfmann, Jakob. Magnetonenzahlen und Atombau. S. 286.

Dorgelo, H. B. s. Burger.

Emden, R. Über Strahlungsgleichgewicht. S. 176.

Fajans, K. und Joos, G. Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur. S. 1.

Fricke, H. Eine Bemerkung zu J. Petzoldts „Postulat der absoluten und relativen Welt". S. 267.

Greinacher, H. Über die akustische Beobachtung und galvanometrische Registrierung von Elementarstrahlen und Einzelionen. S. 361.

— Über die Beseitigung der Wechselstromparasiten bei Gleichstrom-Verstärkerröhren. S. 379.

Günther-Schulze, A. Die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung. (Nachtrag.) S. 334.

Hassel, O. und Mark, H. Über die Struktur des Wismuts. S. 269.

Heckmann, Gustav. Elastizitätskonstanten und Gittertheorie. S. 47.

Heisenberg, W. s. Born.

Henning, F. und Heuse, W. Darstellung der Temperaturskale zwischen 0 und —193° durch das Platinwiderstandsthermometer. S. 95.

Henning, F. und Heuse, W. Eine neue Bestimmung der normalen Siedepunkte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. S. 105.

Herzfeld, K. F. Versuch einer quantenhaften Deutung der Dispersion. S. 341.

Heuse, W. s. Henning.

Hiller, W. und Regener, E. Über die Funkenverzögerung. S. 129.

Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen einiger Gase bis 400° und ihre Bedeutung für das Gasthermometer. S. 77.

Joos, G. s. Fajans.

Kopff, A. Über die Absorption im Weltenraum. II. S. 411.

Kossel, W. Bemerkung zur scheinbaren selektiven Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. S. 278.

Kratzer, A. Die Terme der (C + H)-Banden. S. 298.

Kutzner, Walther. Über die Geigersche Zählkammer. S. 117.

Laporte, Otto. Die Struktur des Eisenspektrums. S. 135.

Leiss, Carl. Neuer Universal-Funkenapparat. S. 333.

Mark, H. s. Hassel.

Otto, J. s. Holborn.

Polanyi, M., Schiebold, E., Weissenberg, K. Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens. S. 337.

Pringsheim, Peter. Über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Dämpfen. S. 324.

Regener, E. s. Hiller.

Schiebold, E. s. Polanyi.

Schmidt, Hermann. Eine Anmerkung zur Strahlungspyrometrie. S. 225.

Terenin, A. Über eine photographische Methode im Ultrarot. S. 294.

Weissenberg, K. Ein neues Röntgengoniometer. S. 229.

— s. Polanyi.